

MEMORIA de TESIS
para la obtención del grado de
DOCTOR EN QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

**Complejos Metálicos
Biestables para la Electrónica
Molecular:
Síntesis y Organización Sobre
Superficies de Rotaxanos y
Moléculas Imán**

por
Sergio TATAY AGUILAR

Instituto de Ciencia Molecular, Unidad de Investigación en Materiales Moleculares

D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Catedrático, de la Universidad de Valencia y
D. PABLO GAVIÑA COSTERO, Profesos Titular del Departamento de Química Orgánica

CERTIFICAN QUE

Sergio Tatay Aguilar, Licenciado en Química, ha llevado a cabo bajo su dirección el trabajo que lleva por título

Complejos Metálicos Biestables para la Electrónica Molecular: Síntesis y Organización Sobre Superficies de Rotaxanos y Moléculas Imán

Y que queda recogido de esta manera memoria para la obtención del Título de Doctor en Química y autorizan la presentación de la correspondiente Tesis Doctoral en el Departamento de Química Inorgánica para que se cumplan los trámites reglamentarios.

Dr. EUGENIO CORONADO MIRALLES

Dr. PABLO GAVIÑA COSTERO

*A Soledad, Cándida y
Francisco*

PREÁMBULO

La sociedad de la información en la que actualmente vivimos se ha hecho posible gracias a la progresiva disminución del tamaño de los circuitos integrados y de los dispositivos de almacenamiento de información. Uno de los indicadores tecnológicos más claros de este camino hacia escalas cada vez más pequeñas es la eficacia de las memorias magnéticas y los microprocesadores. Esta eficacia viene definida por el área que ocupa una unidad de memoria. Es decir, por el número de bits por centímetro cuadrado o por el número de instrucciones por segundo que son capaces de procesar, ambos función del tamaño del dispositivo.

Según la *ley de Moore*, una ley empírica enunciada en la década de los 70 por Gordon E. Moore, uno de los cofundadores de la conocida empresa Intel, *la potencia de los ordenadores se duplica aproximadamente cada 24 meses*, lo que equivale a decir que el tamaño de sus componentes se reduce a la mitad en este periodo de tiempo. Si la ley de Moore se sigue cumpliendo aunque sea de forma aproximada como ha ocurrido hasta ahora, en los próximos años el tamaño de dichos componentes será tan solo de unas decenas de nanómetros.

La fabricación de los componentes que integran los sistemas de almacenamiento se ha basado tradicionalmente en la aproximación llamada *top-down* o de *arriba a abajo*. En esta aproximación, se parte de un material de dimensiones macroscópicas y se van eliminando o arrancando fragmentos de él hasta que se consigue moldear una estructura u objeto de menor tamaño. Aunque las técnicas actuales permiten la construcción de estructuras de hasta unos 100 nm sin excesivas dificultades, se están encontrando grandes escollos a la hora de trabajar a escalas menores. Además aunque tecnológicamente fuera posible seguir reduciendo el tamaño de los componentes electrónicos, los principios de funcionamiento de la electrónica actual impedirían hacerlo indefinidamente, pues la progresiva reducción de tamaño va acompañada de la progresiva aparición de efectos cuánticos inesperados.

El elemento de memoria magnética más pequeño que se puede construir en la actualidad mediante la aproximación arriba abajo viene determinado por el *tamaño superparamagnético*^a (entre 10 y 100 nm a temperatura ambiente) que es el tamaño a

^a El superparamagnetismo es un fenómeno típico de partículas mesoscópicas que interactúan muy débilmente entre sí, poseen un único dominio magnético ordenado y para las cuales la barrera de reorientación de la magnetización es comparable a la energía térmica, es decir la magnetización se invierte libremente, y su promedio es cero. En presencia de un campo magnético se comportan como un paramagneto de elevado espín. Si la temperatura se reduce lo suficiente, la barrera para la inversión de la magnetización se recupera y esta se bloquea. Por debajo de la temperatura de bloqueo T_b el superparamagneto se comporta como lo haría un imán macroscópico.

partir del cual las partículas magnéticas no pueden mantener la orientación de sus espines permanentemente. Aunque a baja temperatura se pueden llegar a usar partículas de menos de 10 nm, a esta escala comienzan a manifestarse efectos cuánticos adversos para su uso como componentes en dispositivos de almacenamiento de información.

Llanamente, la tecnología aplicada a los discos duros consiste en un cabezal magnético capaz de leer la información codificada en los dominios magnéticos que recubren una superficie. La codificación se consigue al magnetizar un *material ferromagnético*^b de forma direccional para representar los dígitos binarios “0” ó “1”.

No obstante, a pesar de estas limitaciones como dijo Richard Feynman en 1959 en una charla que abrió el camino hacia la *nanotecnología*^c: *There is plenty of room at the bottom*,^d (Hay mucho sitio en la parte de abajo). Surge así una nueva aproximación al problema de la miniaturización, la aproximación *bottom-up* o de *abajo a arriba*. De lo que se trata ahora es de construir estructuras complejas mediante el ensamblaje de partes simples, moléculas o átomos, para dar estructuras y materiales más complejos. La limitación de esta aproximación en cuanto al tamaño de los sistemas está dada por el tamaño de los átomos o moléculas que los integran. Y aunque estos sistemas van a presentar nuevas propiedades derivadas de su pequeño tamaño, dichos fenómenos en este caso no van a ser un problema, sino una ventaja. Para que esta idea comenzase a convertirse en una realidad ha sido necesario el desarrollo de nuevas técnicas y herramientas que permiten manipular los átomos y moléculas directamente a escala nanoscópica. Es aquí donde los químicos tenemos mucho que decir, pues en el fondo nuestros materiales de trabajo son los átomos y moléculas.

La aplicación más directa de estas ideas dentro del campo de la electrónica molecular y más concretamente en el diseño de memorias de alta densidad consiste

^b Un material ferromagnético es aquel que puede presentar ferromagnetismo . La interacción ferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y sentido. Ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el ferromagnetismo.

^c La nanociencia es la parte de la ciencia que se encarga del estudio de la materia a escala atómica y molecular así como de los nuevos fenómenos, diferentes a los de los sistemas macroscópicos, intrínsecamente asociados al pequeño tamaño de los objetos en estudio, generalmente por debajo de los 100 nm. El objetivo último de la nanociencia es aprender cómo organizar dichos sistemas en dispositivos o estructuras más complejas y funcionales.

^d Feynman, R. *There's Plenty of Room at the Bottom*; **Engineering and Science** 23 (1960) 22.

en la sustitución de los dominios magnéticos por moléculas biestables^e como unidades mínimas para la codificación de información. Dentro la variedad de sistemas biestables existentes dos de las familias más estudiadas son los imanes moleculares y los sistemas entrelazados capaces de realizar movimientos entre sus partes entrelazadas: rotaxanos y catenanos biestables. En los primeros la biestabilidad tiene un origen electrónico y depende de la orientación del espín de la molécula. En el segundo caso tiene un origen conformacional, y viene dada por la posición relativa de cada una de las partes entrelazadas con respecto a las otras. Pero para que estos sistemas puedan tener una aplicación tecnológica real es necesario integrarlos dentro de sistemas macroscópicos que permitan su procesabilidad. Una forma directa de conseguir esto es la integración de los diferentes sistemas sobre superficies, actuando éstas como punto de unión entre el mundo nanoscópico de las moléculas y el mundo macroscópico dónde nos movemos.

Queda mucho por hacer para que estas ideas tal vez se conviertan algún día en una realidad palpable. Aunque se han logrado algunos avances destacados, es una tarea costosa y que requiere el esfuerzo de muchas personas. En este trabajo de tesis doctoral se revisará mi modesta contribución a este campo, parte de los avances ya logrados y una minúscula parte de lo que queda por hacer.

Cuando empecé a trabajar en el área allá por el 2004, en nuestro grupo se habían realizado algunos trabajos interesantes relacionados con los sistemas biestables, algunos de ellos relacionados también con la química de superficies. Se marcó entonces como objetivo general la organización de imanes unimoleculares sobre superficies y la síntesis y organización de nuevos rotaxanos biestables. Mucho ha llovido desde entonces y mientras algunos de estos objetivos se han alcanzado, al menos en parte, otros parecen resistirse de forma pertinaz. Paralelamente nuevas ideas fueron surgiendo sobre la marcha. En mi opinión, una tesis doctoral debe ser algo más que la obtención de unos resultados y el cumplimiento de unos objetivos. El periodo de tesis doctoral debe de ser un periodo de formación. Aparte de toda la química, las diferentes técnicas y habilidades que puedo haber aprendido, afortunadamente también he aprendido a tener algo más de paciencia, a no desesperar casi nunca y que la química orgánica y el sufrimiento van cogidos de la mano. Aunque a veces sufrimiento y superación vayan íntimamente ligados. Por ello me daré por satisfecho si al menos cumplo un objetivo, o más bien el deseo personal,

^e Se dice que algo es biestable cuando puede encontrarse en dos estados estables diferentes. Físicamente la biestabilidad se origina cuando la energía libre del sistema presenta dos mínimos (estados de equilibrio separados) por un máximo. La transición de un estado de mínima energía a otro requiere un aporte energético de algún tipo que permita vencer la barrera de energía (energía de activación) que separa ambos estados. Una vez la barrera ha sido sobrepasada, el sistema relajará hacia la otra posición de mínima energía.

que tan bien expresó nuestro Príncipe de los Ingenios: espero que este trabajo logre que *el simple no se enfade, el discreto se admire de la invención, el grave no la desprecie, ni el prudente deje de alabarla*. Con todo esto en mente, en el Capítulo 1 se abordará la síntesis de un nuevo sistema biestable basado en un rotaxano coordinado de cobre, incorporando en el fragmento lineal unidades de terpiridina y fenantrolina directamente enlazadas. En el Capítulo 2, se explotará el ligando diseñado en el Capítulo 1 para su aplicación en otras áreas como la química supramolecular y la fotofísica y finalmente el Capítulo 3 versará sobre la deposición preferencial de moléculas imán sobre superficies de silicio combinando técnicas de nanolitografía y química de superficies.

SeTA

Valencia, 16 de junio de 2008

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría tener unas palabras para todas aquellas personas que han contribuido a que este trabajo haya llegado hasta dónde lo ha hecho. Gracias a todos aquellos que habéis cumplido con vuestro trabajo demostrado ser buenos profesionales, y especialmente a aquellos que sin ser vuestro trabajo me habéis ayudado en lo que habéis podido, a estos últimos es a los que estoy más agradecido.

Gracias a mis supervisores Eugenio Coronado y Pablo Gaviña, al primero por haber confiado en mí y al segundo por haberse mostrado extremadamente paciente y haberme enseñado gran parte de lo que sabe. Gracias a Ricardo García por haberme tratado como a uno más. Gracias también a todas las personas que han trabajado en algún momento conmigo en el Instituto de Ciencia Molecular y en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. Gracias especialmente a Julia Ponce y Ramsés V. Martínez, que junto conmigo son de las personas que más se han esforzado para que esta memoria pudiera completarse. Gracias a Carlos Martí, José Ramón Galán y Emilio Palomares por sus valiosos consejos y muy útiles correcciones. Gracias a todos mis amigos, que desde el L5 hasta ahora, han compartido tantos buenos y malos ratos en el laboratorio conmigo. Gracias a todos mis demás amigos, porque aunque no han estado en el laboratorio, siempre han estado ahí para tomarse una caña. Y por último gracias a mis padres porque si estoy dónde quiera que esté, es por ellos. Simplemente muchas gracias a esa inmensa minoría.

ÍNDICE

PREÁMBULO	7
AGRADECIMIENTOS.....	11
ÍNDICE	13
LISTA DE ABREVIATURAS.....	17
LISTA DE PRODUCTOS.....	19

DISEÑO Y SÍNTESIS DE NUEVAS MAQUINAS MOLECULARES BASADAS EN

<u>OLIGOPIRIDINAS</u>	<u>27</u>
-----------------------------	-----------

1 OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL CAPÍTULO	28
2 INTRODUCCIÓN	29
2.1 SÍNTESIS DE SISTEMAS ENHEBRADOS.....	29
2.1.1 Un poco de historia.....	29
2.1.2 Utilización de iones metálicos.....	30
2.1.3 Utilización de interacciones tipo dador-aceptor.....	31
2.1.4 Utilización de enlaces de hidrógeno	32
2.1.4.1 Plantillas basadas en grupos amida.....	32
2.1.4.2 Cationes de nitrógeno	32
2.1.5 Plantillas aniónicas.....	33
2.1.6 Interacciones hidrofóbicas.....	35
2.2 LOS SISTEMAS ENHEBRADOS PUESTOS EN MOVIMIENTO	36
2.2.1 El uso de estímulos químicos: control del pH	37
2.2.2 El uso de estímulos fotofísicos: excitaciones con luz	38
2.2.3 El uso de estímulos electroquímicos: control de los potenciales redox.....	39
2.3 ROTAXANOS BASADOS EN EL PAR $Cu(I)/Cu(II)$: ANTECEDENTES.....	40
2.4 INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LA PIRIDINA: PIRIDINA, OLIGOPIRIDINAS Y FENANTROLINA	42
2.4.1 Piridina.....	42
2.4.2 Oligopiridinas:.....	44
2.4.2.1 Bupiridina y terpiridina.....	44
2.4.2.2 Fenantrolina	46
2.5 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO	46
3 DISCUSIÓN Y RESULTADOS	49
3.1 SÍNTESIS DE LOS TOPES	52
3.2 SÍNTESIS DE LA ESTACIÓN BASADA EN UNA UNIDAD DE TERPIRIDINA.....	54

3.2.1	Síntesis de una de una terpiridina simétrica	54
3.2.2	Síntesis de una terpiridina asimétrica	56
3.3	SÍNTESIS DE LA ESTACIÓN BASADA EN UNA UNIDAD DE FENANTROLINA Y DE LOS ANILLOS.	58
3.4	SÍNTESIS DE UN LIGANDO HETERODITÓPICO QUE INCORPORA UNIDADES DE 1,10-FENANTROLINA Y 2,2':6',2"-TERPIRIDINA DIRECTAMENTE ENLAZADAS.....	60
3.5	LA ESTACIÓN BASADA EN UNA UNIDAD DE TERPIRIDINA REVISADA	65
3.6	SÍNTESIS REVISADA DE UN FRAGMENTO LINEAL QUE INCORPORA UNIDADES DE FENANTROLINA Y TERPIRIDINA DIRECTAMENTE UNIDAS Y UN GRUPO VOLUMINOSOS EN UN EXTREMO.....	68
4	CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	73
5	PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO	76
6	EXPERIMENTAL SECTION	77
	BIBLIOGRAFÍA.....	99

OTRAS APLICACIONES PARA UN LIGANDO BASADO EN UNIDADES DE FENANTROLINA Y TERPIRIDINA DIRECTAMENTE ENLAZADAS.....107

1	OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL CAPÍTULO	108
2	INTRODUCCIÓN	109
2.1	PRINCIPIOS BÁSICOS DE FOTOFÍSICA	109
2.1.1	Excitación–Relajación / Absorción–Emisión	109
2.1.1.1	Fluorescencia, fosforescencia y otros caminos de relajación unimoleculares	110
2.1.1.2	Tiempos de vida y rendimientos cuánticos	112
2.1.1.3	Caminos de relajación bimoleculares: transferencia de energía y transferencia electrónica	113
2.2	COMPLEJOS DE RUTENIO BASADOS EN OLIGOPIRIDINAS.....	113
2.2.1	Estructura, enlace y estados excitados de los complejos de Ru(II) y oligopiridinas	114
2.2.2	Rutenio trisbipi, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$	116
2.2.3	Rutenio bisterpi $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+2}$	117
2.3	POLÍGONOS, CAJAS Y OTRAS ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES.....	118
3	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	121
3.1	COMPLEJOS DE RUTENIO/OSMIO BASADOS EN OLIGOPIRIDINAS.....	121
3.1.1	Síntesis.....	121
3.1.2	Espectros de absorción y emisión.....	125
3.1.3	El ligando 38 como sonda para el reconocimiento de iones metálicos	129
3.2	ARQUITECTURAS SUPRAMOLECULARES BASADAS EN UN CONJUGADO DE 3,5-FENANTROLINA/TERPIRIDINA	132

4	CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	149
5	PERPECTIVAS Y TRABAJO FUTUTO / PERSPECTIVES AND FUTURE WORK	151
6	EXPERIMENTAL SECTION	153
	BIBLIOGRAFÍA	163

DEPOSICIÓN Y ORGANIZACIÓN DE MOLÉCULAS IMÁN SOBRE SUPERFICIES DE SILICIO.....171

1	OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL CAPÍTULO	172
2	INTRODUCCIÓN	173
2.1	MOLÉCULAS IMÁN	173
2.1.1	Origen del comportamiento como imán unimolecular: Histéresis magnética	173
2.1.2	Efecto túnel cuántico	174
2.2	MN ₁₂ COMO MODELO DE MOLÉCULA IMÁN	174
2.2.1	Propiedades químicas de los derivados de Mn ₁₂	176
2.2.1.1	Mn ₁₂ -betaína, un derivado de Mn ₁₂ cargado positivamente	177
2.2.2	Organización de derivados de Mn ₁₂ en dos dimensiones	178
2.2.2.1	Películas delgadas de Mn ₁₂	178
2.2.2.2	Deposición y organización de Mn ₁₂ sobre superficies	179
2.3	EL MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	182
2.3.1	Un poco de historia	183
2.3.2	Funcionamiento y componentes básicos del microscopio de fuerza	184
2.3.2.1	El elemento sensor: la micropalanca	184
2.3.2.2	Detección del movimiento de la micropalanca: el fotodiodo	185
2.3.2.3	El movimiento de la muestra: El piezoelectrico	185
2.3.2.4	El generador de pulsos	186
2.3.2.5	Otros elementos	186
2.3.3	Modos y regímenes de operación en el microscopio de fuerza atómica	187
2.3.3.1	El modo de contacto	187
2.3.3.2	El modo de no contacto	188
2.3.4	Perfiles topográfico y de fase	189
2.4	EL MÉTODO DE OXIDACIÓN LOCAL MEDIANTE MICROSCOPIO DE FUERZAS	190
2.4.1	Formación de capilares líquidos	191
2.4.2	Oxidación local en el modo de no contacto: Oxidación anódica	191
2.4.2.1	Dinámica del proceso de oxidación	192
2.4.2.2	Naturaleza de los óxidos formados	194
3	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	195

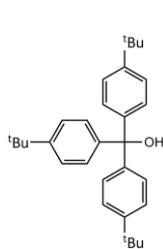
3.1 ESTUDIO DEL CRECIMIENTO PREFERENCIAL DE AGREGADOS DE Mn_{12} SOBRE MARCAS DE ÓXIDO DE SILICIO.....	195
3.2 ESTUDIO DEL CRECIMIENTO PREFERENCIAL DE AGREGADOS DE Mn_{12} SOBRE MARCAS DE ÓXIDO DE SILICIO CRECIDAS SOBRE SUPERFICIES AMINO FUNCIONALIZADAS.....	198
3.2.1 Caracterización de las partículas depositadas.....	202
3.2.2 Interacciones electrostáticas como factor determinante para el posicionamiento de derivados de Mn_{12}	204
3.3 LAS INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS COMO UN MÉTODO GENERAL DE ORDENAMIENTO SOBRE SUPERFICIES.....	207
3.3.1 El pH, un factor determinante a la hora de controlar la deposición de las moléculas de ferritina	208
3.3.1.1 Deposición de moléculas de ferritina a $pH < pI$	209
3.3.1.2 Deposición de moléculas de ferritina a $pH > pI$	210
3.3.1.3 Deposición de moléculas de ferritina a $pH \gg pI$	212
4 CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	212
5 PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO / PERSPECTIVES AND FUTURE WORK.....	213
6 EXPERIMENTAL SECTION	215
6.1 SURFACE MODIFICATION	216
BIBLIOGRAFÍA.....	219
INDICE ALFABÉTICO	226

LISTA de ABREVIATURAS

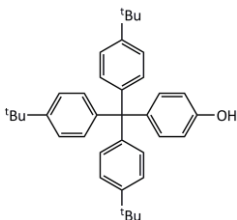
ac	Acuoso
APTES	2-Aminopropiltrióxosilano
bet	2-(Trimetilamonio)acetato, betaína.
bipy	2,2'-Bipiridina
br.s	Singlete ancho
Bu	Butilo
Bz	Benceno
CCF	Cromatografía capa fina
col.	Colaboradores
CV	Voltamperometría cíclica
d	Doblete
ddpf	1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno
DME	Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMPQT ⁺²	Catión dimetilparaquat
DMSO	Dimetilsulfoxido
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno
EDAX	Análisis por dispersión de rayos X
ES	Electrospray
et al.	<i>et alii</i> (y otros)
FAB	Bombardeo rápido de átomos
IC	Índice de coordinación
ⁱ Pr	Isopropilo
IR	Infrarojo
LDA	Diisopropil amido de litio
LON	Nanolitografía por oxidación local
MEM	Metoxietoximetilo
MLCT	Transferencia de carga metal ligando
MOM	Metoximetilo
Ms	Mesilo
MS	Espectrometría de masas
NBS	N-Bromosuccinimida
neo	1,1,2,2-Tetrametil-1,2-etanodiol, neopentilglicol
OTf	Trifluorometanosulfonato
OTS	Octadeciltriclorosilano
pent	Pentano
phen	1,10-Fenantrolina

pin	2,2-Dimetil-1,3-propanodiol, pinacol
ppm	Partes por millón
PQT ⁺²	Cationes paraquat
py	Piridina
q	Quadruplete
RMN	Resonancia magnética nuclear (espectroscopia)
RX	Rayos X
s	Singlete
SCE	Electrodo saturado de calomenlanos
SEM	Microscopio de barrido electrónico
sext	Sextuplete
t	Triplete
^t Bu	Terbutilo
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
ToF-SIMS	Espectroscopia de masas por tiempo de vuelo de los iones secundarios
tol	Tolueno
tpy	2,2':6',2''-terpiridina
Ts	Tosilo
UV-Vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopia Electrónica de Rayos X
δ	Desplazamiento químico

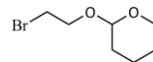
LISTA de PRODUCTOS



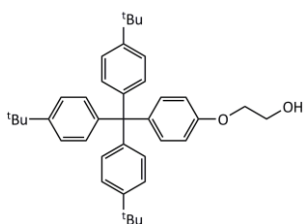
1



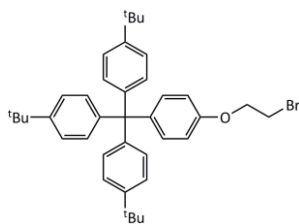
2



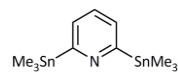
3



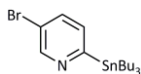
4



5



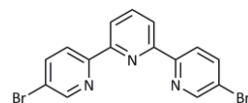
6



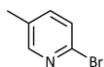
7



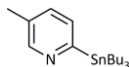
8



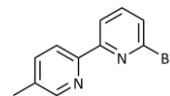
9



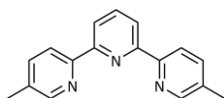
10



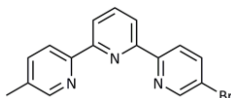
11



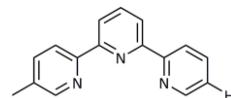
12



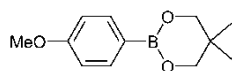
13



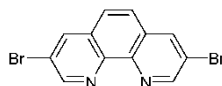
14



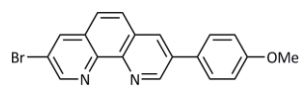
15



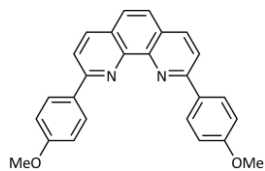
16



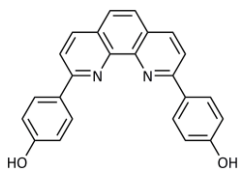
17



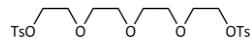
18



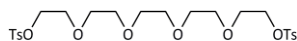
19



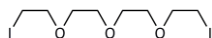
20



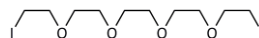
21a



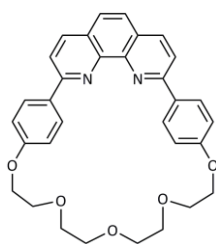
21b



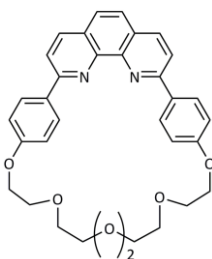
22a



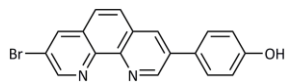
22b



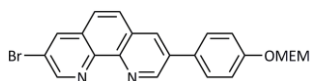
23a



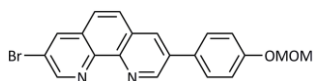
23b



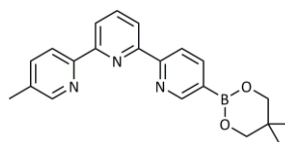
24



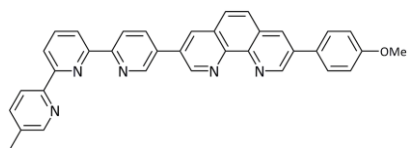
25a



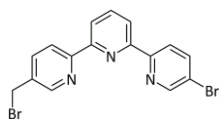
25b



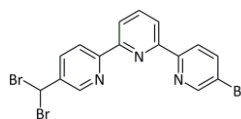
26



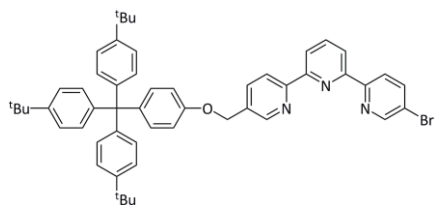
27



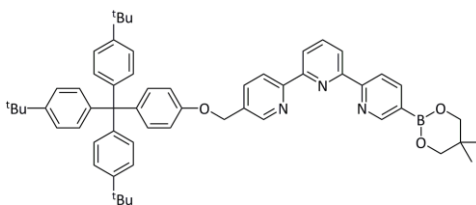
28



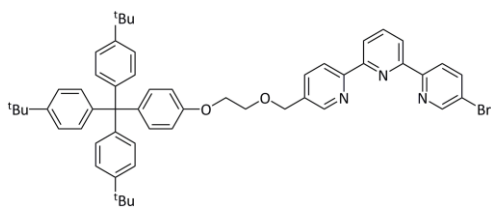
29



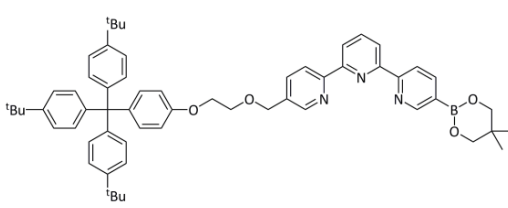
30



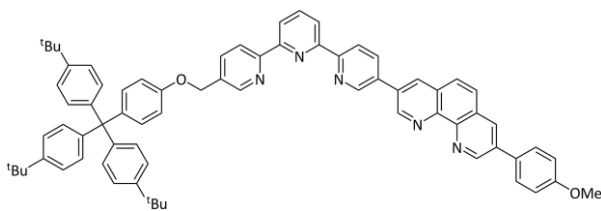
31



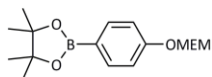
32



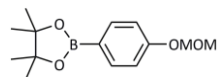
33



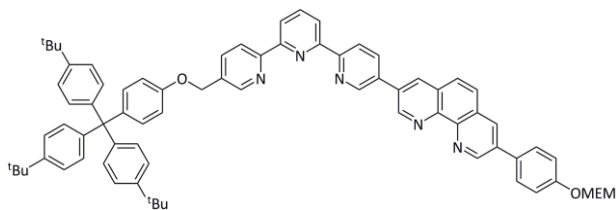
34



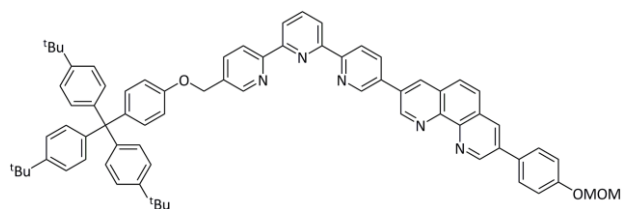
35a



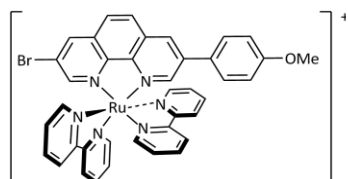
35b



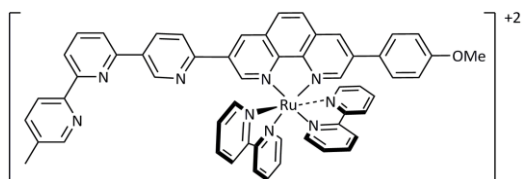
36a



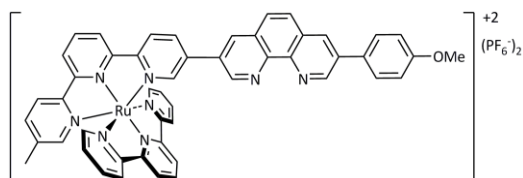
36b



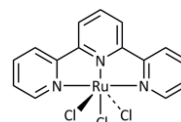
37



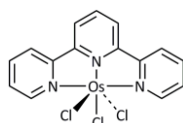
38



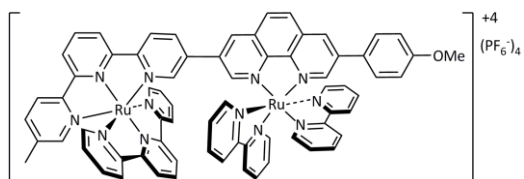
39



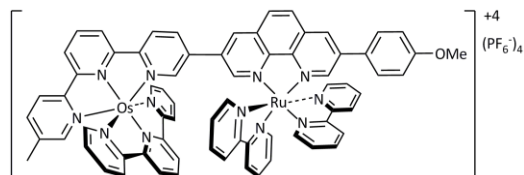
40a



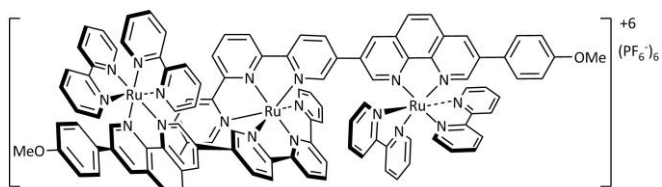
40b



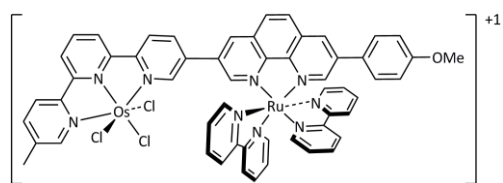
41a



41b



42



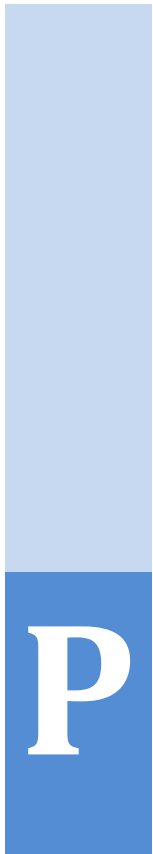
43

44 $[\text{Cu}_6\text{L}_6](\text{PF}_6)_{10}$

45 $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$

46 $[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4](\text{PF}_6)_6$

47 $[\text{Fe}_5\text{L}_6](\text{PF}_6)_{10}$



PARTE I

1

Diseño y síntesis de nuevas máquinas moleculares basadas en oligopiridinas

Una tontería sigue siendo una tontería aunque sea dicha por cincuenta millones de personas
Anatole France

RESUMEN: En este capítulo se presenta la síntesis de un ligando rígido y lineal basado en unidades de fenantrolina y terpiridina directamente enlazadas por sus posiciones T5 y F3 así como los intentos de utilizarlo en la construcción de un rotaxano biestable.

ABSTRACT: *In this chapter the synthesis of a rigid linear ligand based on directly connected phenanthroline and terpyridine units by means of their T5 and F3 positions is presented accompanied by our attempts to use the ligand in the construction of a bistable rotaxane.*

1

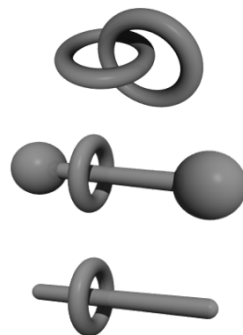
Objetivos y organización del capítulo

Los catenanos y rotaxanos son candidatos ideales para la construcción de máquinas moleculares e interruptores moleculares. Para el ensamblaje de los fragmentos que forman estos sistemas se ha hecho uso de plantillas moleculares (Sección 2.1). Una de las primeras plantillas usadas fueron los centros metálicos. Los sistemas enhebrados basados en iones metálicos han sido ampliamente estudiados en disolución. Sin embargo el estudio de estos sistemas cuando se encuentran depositados sobre superficies esta en sus inicios y hasta la fecha de redacción de esta memoria la posibilidad de controlar el movimiento de sus partes entrelazadas no ha sido demostrada. Esto se debe a ciertos problemas intrínsecos a su modo de funcionamiento (Sección 2.3) que depende entre otras cosas de la proximidad de las dos estaciones sobre las que puede residir el anillo, así como de su estructura. Como paso previo para el diseño de rotaxanos metálicos funcionales integrados sobre superficies se fijó como objetivo **la síntesis de un rotaxano basado en unidades de terpiridina y fenantrolina, en el que las dos estaciones sobre las que puede residir el anillo estuvieran directamente entrelazadas y con las posiciones orto- al nitrógeno libres**, con el propósito final de reducir al mínimo el tiempo de respuesta entre el estímulo redox y el desplazamiento del anillo entre las dos estaciones. Una vez estudiadas las propiedades del sistema en disolución el siguiente paso debería ser su **adecuada funcionalización para permitir, finalmente su deposición y estudio sobre superficies**.

2

Introducción

Las *moléculas mecánicamente entrelazadas* son una familia de compuestos formada por al menos dos especies físicamente unidas entre sí sin la necesidad de que ningún enlace químico entre sus partes mantenga la coherencia del sistema. Las dos clases de compuestos más importantes dentro de esta familia son los rotaxanos y los catenanos. Los *catenanos* (del latín *catena* = cadena) son moléculas que contienen dos anillos entrelazados e inseparables entre sí a menos que se rompa algún enlace covalente. Los *rotaxanos* (del latín *rota* = anillo y *axis* = eje) son moléculas consistentes en un eje sobre el cual se enhebra al menos un anillo. Un grupo voluminoso o *tope* en cada extremo del eje evita que el sistema se desenhebre, dotando al conjunto de una forma similar a la de una pesa. Se usa el término *pseudorotaxano* para referirse a los sistemas en los que al menos uno de estos topes está ausente.



Representaciones esquemáticas de un catenano (arriba), un rotaxano (medio) y un pseudorotaxano (abajo).

Antes que este tipo de moléculas pudieran tener alguna relevancia, a parte de su interés estético, se tuvieron que desarrollar rutas sintéticas, tanto para alcanzar rendimientos razonables, como para adquirir control sobre la naturaleza de las partes entrelazadas. Sobre esta cuestión tratará el siguiente punto.

2.1

Síntesis de sistemas enhebrados

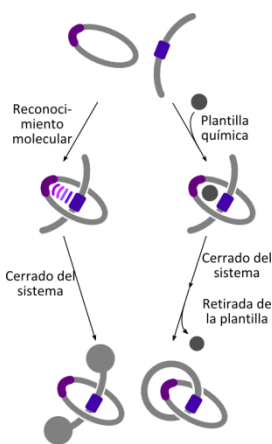
2.1.1

Un poco de historia

Los protocolos empleados en la síntesis de moléculas entrelazadas han evolucionado desde los puramente estadísticos, pasando por los que usaban metales de transición como plantillas, hasta llegar al uso generalizado de plantillas no covalentes.

A pesar de algunas referencias marginales a la posible existencia o síntesis de moléculas entrelazadas a principio de los 50, es comúnmente aceptado que no fue hasta 1960 cuando se dio la primera evidencia experimental de la existencia de este tipo de moléculas.¹ Sin embargo hubo que esperar hasta final de los 60 para que se publicara la síntesis del

primer rotaxano.² Estos primeros trabajos, padecían el inconveniente de que no usaban ningún tipo de fuerza motriz para dirigir la formación del sistema entrelazado. El hecho de que dos moléculas quedaran enhebradas era sólo una cuestión estadística (*síntesis estadística*). A pesar de que se obtuvieron algunos resultados interesantes^{3,4} se hacía necesario el desarrollo de nuevas estrategias sintéticas más controlables y fiables. Poco después varios autores mejoraron los rendimientos anteriores al construir los sistemas entrelazados alrededor de un núcleo central de tal forma que tras la ruptura de ciertos enlaces se obtenía un sistema entrelazado (*síntesis dirigida*).⁵ El problema de la síntesis estadística sigue siendo los bajos rendimientos obtenidos y el gran número de etapas sintéticas necesarias.



La situación ideal sería aquella en la que los precursores del sistema enhebrado exhibieran algún tipo de atracción mutua entre sí, de tal forma que el fenómeno de enhebrado fuera espontáneo (*autoensamblado*). A partir de esta idea se han desarrollado dos estrategias principales: el *autoreconocimiento*, en el que se incorporan grupos interacción complementarios a las futuras partes entrelazadas y la utilización de un motivo central o *plantilla*, capaz de ser reconocida por ambas partes y que actúa como horma (Véase figura al margen).

En los siguientes párrafos se repasarán algunas de las plantillas y motivos complementarios más comúnmente utilizados.

2.1.2

Utilización de iones metálicos

En 1983 Sauvage y col. usaron iones cobre(I) como plantillas para el ensamblaje de un complejo metálico tetraédrico. Una elección adecuada de los precursores, formados por ligandos nitrógeno dadores, permitió que en el complejo tetraédrico los extremos de uno de los componentes quedasen orientados de tal forma que la formación de un compuesto enhebrado en el siguiente paso estuviese altamente favorecida (Figura 2.1). Sintetizarán así el primer catenano metálico al hacer reaccionar cantidades estequiométricas de un macrociclo basado en una unidad de fenantrolina (**I**) con 2,9-bis(*p*-fenol)-1,10-fenantrolina (**20**) y Cu(I) cerrando el sistema en una segunda etapa mediante una reacción de macrociclación usando una reacción de Williamson (Figura 2.1).⁶ El catenano final **II** se obtuvo con un 45% de rendimiento. Esta aproximación

de ha extendido a otros metales y ligandos, ampliándose el abanico de geometrías y plantillas disponibles.⁷

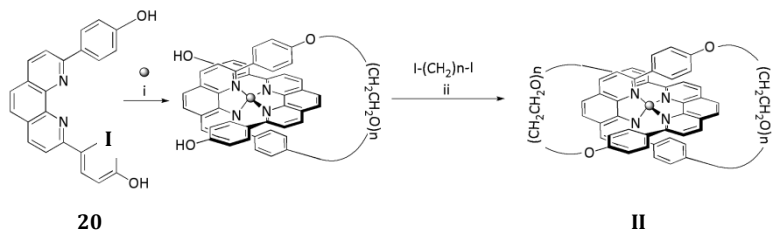


Figura 2.1

Síntesis del primer catenano usando una plantilla metálica

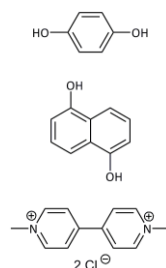
i). $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)$
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$.

ii). Cs_2CO_3 , DMF. 45%.

2.1.3

Utilización de interacciones tipo dador-aceptor

La posibilidad de usar interacciones de tipo π -dador- π -aceptor fue descrita por Stoddart y col. en 1989 cuando se sintetizó el primer catenano basado en este tipo de interacciones (Figura 2.2).⁸ Poco después la síntesis de un rotaxano fue descrita por el mismo grupo.⁹ Estos trabajos se basan en el hecho de que el dicatión paraquat (PQT^{+2}) forma complejos de inclusión estables con bismetafenilen-32-corona-10 y bisparafenilen-34-corona-10.¹⁰⁻¹²



Hidroquinol, resorcinol, y dicatión paraquat (PQT^{+2})

En estos sistemas los complejos están usualmente estabilizados por una combinación de interacciones: a) puentes de hidrógeno de tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ente los protones en α al nitrógeno de la piridina y alguno de los oxígenos del poliéter, b) interacciones electrostáticas entre los nitrógenos cargados y los oxígenos de la corona y c) dador-aceptor, generalmente entre anillos de bipyridina π -deficientes y unidades de resorcinol o hidroquinol π -excedentes, el hecho de que éstas son lo suficientemente fuertes para dirigir el enhebrado por sí mismas ha quedado probado recientemente.¹³

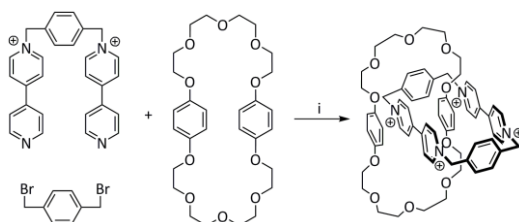


Figura 2.2

Síntesis del primer catenano usando una interacciones de tipo dador-aceptor

i) CH_3CN , T_{amb} . 77%

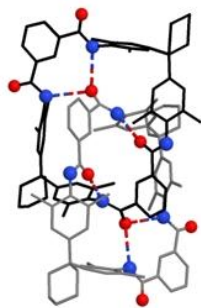
Aunque los primeros trabajos se basaron en el uso de las interacciones de transferencia de carga entre los grupos resorcinol o hidroquinol y el catión PQT^{+2} , otros dadores y aceptores de electrones se han sido usado a lo largo de los años en la construcción de sistemas entrelazados.⁷

2.1.4

Utilización de enlaces de hidrógeno

2.1.4.1 Plantillas basadas en grupos amida

En 1992 Hunter al hacer reaccionar cloruro de iso-ftaloilo y 1,1-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)ciclohexano en CH_2Cl_2 bajo condiciones de alta dilución sintetizó accidentalmente el primer miembro de una nueva clase de catenanos basados en unidades de amida donde las interacciones por puentes de hidrógeno jugaban un papel importante en el ensamblaje de la estructura (Figura 2.3).¹⁴ La estructura cristalina de este nuevo catenano (véase figura al margen) presenta seis enlaces por puente de hidrógeno entre los dos anillos idénticos presentes en estado sólido. Estos puentes de hidrógeno junto con otras posibles interacciones entre los anillos aromáticos son las responsables de la formación del sistema entrelazado en disolución.

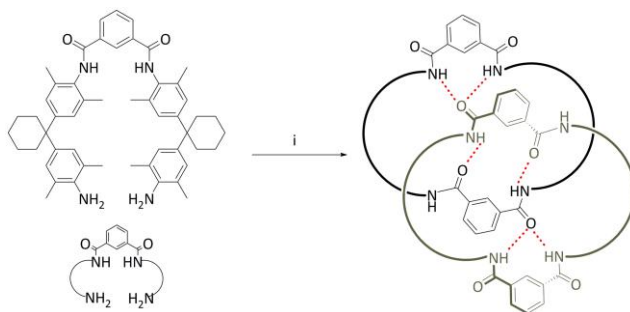


Primer catenano sintetizado por Hunter basado en interacciones por enlaces de hidrógeno

Figura 2.3

Síntesis del primer catenano basado en interacciones por puentes de hidrógeno entre grupos amida

i) Et_3N , CH_2Cl_2 , Alta dilución . 34%.



Poco después del hallazgo de Hunter, Vögtle y col. Sintetizaron el primer rotaxano empleando grupos amida como plantilla.¹⁵ Otros sistemas relacionados fueron también desarrollados en la misma época por el grupo de Leigh.¹⁶ Desde entonces el uso de las interacciones por puente de hidrógeno como plantillas para el enhebrado de sistemas entrelazados se ha convertido en una estrategia general.⁷

2.1.4.2 Cationes de nitrógeno

Los éteres corona con diámetros de corona suficientemente grandes pueden enhebrar sales de amonio secundario como apuntaron Stoddart y col. en 1995.¹⁷ Este hecho llevo de forma independiente a la síntesis de los primeros rotaxanos basados en la interacción entre éteres corona y cationes amonio secundario por parte de los grupos de Busch y Stoddart. La Figura 2.4 muestra la síntesis del rotaxano **VI** con un 31% de

rendimiento al añadir di-ter-butil acetilendicarboxilato (**V**) a una mezcla que contiene la bisazida **IV** en presencia de un exceso del éter corona **III**.

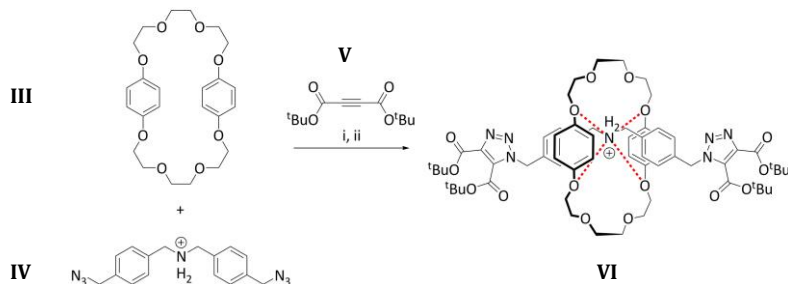


Figura 2.4

Síntesis de un rotaxano basado en interacciones por puentes de hidrógeno

i) CH_3Cl .

ii) CH_3Cl , refl. 31%.

En estos sistemas la fuerza motriz que lleva al enhebrado entre las diferentes partes del sistema es la formación de enlaces de hidrógeno ($\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}$) entre los protones de la unidad de $\text{R-NH}_2^+\text{-R}$ y los átomos de oxígeno situados en el poliéter. Adicionalmente también están presentes interacciones de tipo ion-dipolo o de tipo π - π si se utilizan dibenzocoronas y cationes dibenzilamonio durante la síntesis.

Las interacciones por enlaces de hidrógeno ha sido exitosamente utilizadas a lo largo de los años para la síntesis de un gran número de sistemas enhebrados, habiéndose sustituido los cationes amonio secundario por sistemas análogos en los que están presentes otros cationes nitrógenados como el grupo piridinio.⁷

2.1.5

Plantillas aniónicas

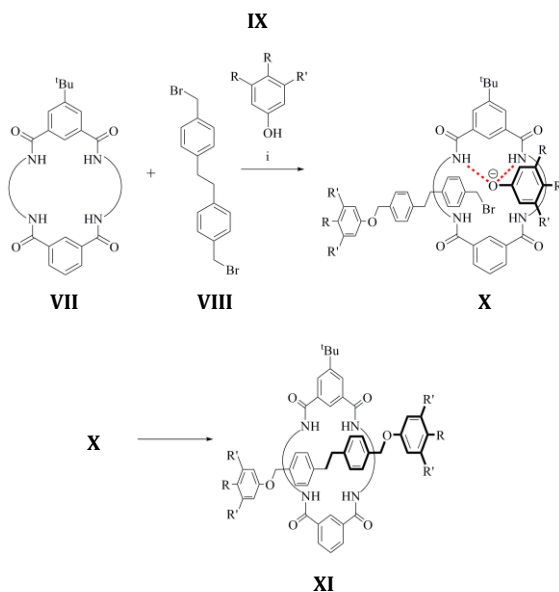
Desde que se publicaron los primeros trabajos de Sauvage (Sección 2.1.2) los cationes – especialmente los iones metálicos – se han utilizados de forma extensiva en la síntesis de sistemas entrelazados. En cambio, la utilización de aniones como plantilla no ha sido tan amplia¹⁸ y no fue hasta 1999 cuando Vögtle y col. publicaron las síntesis del primer rotaxano en el que el entrelazado estaba mediado por una especie aniónica.¹⁹ En ese trabajo, los autores aprovecharon la capacidad dadora de enlaces de hidrógeno de la unidad de isoftalimida del macrociclo de tetralactama **VII** para enlazarse oxígeno del anión *p*-trifilfenolato **IX**. De esta forma al hacer reaccionar dos equivalentes de *p*-trifilfenolato **IX** en presencia de dibromuro de bencilo **VIII** y tetralactama **VII** en CH_2Cl_2 , se obtiene *in situ* el complejo supramolecular nucleofílico **X** obteniéndose finalmente el rotaxano **XI** con un sorprendente rendimiento del 95% (Figura 2.5). La clave de esta reacción es el hecho de que en **X** el tope bloquea uno de las

caras de la tetralactama obligando al electrófilo a atacar por la cara restante.

Figura 2.5

Síntesis de un rotaxano basado en plantillas aniónicas

i) K_2CO_3 , CH_2Cl_2 . 95%.



Los trabajos pioneros de Vöglte han permitido desarrollar a otros grupos una serie de trabajos basados en el uso del reconocimiento entre fenolatos aromáticos y grupos amida.^{20,21} En todos estos trabajos el fenoxido queda integrado dentro del sistema entrelazado final. En cambio en los trabajos publicados por Beer y col. se hace uso de un anión haluro como plantilla sobre los que se ensamblan los diferentes elementos del sistema entrelazado deseado. En la Figura 2.6 se muestra la formación de un rotaxano a partir de ligando basado en unidades de isoftalimida **XIII**, un ligando análogo pero en el que el grupo fenilo ha sido sustituido por un N-metil catión piridinio **XII** y un anión cloruro. Inicialmente **XII** y Cl^- forman un par iónico, situándose el anión entre los dos grupos NH. En el que Cl^- sigue teniendo posiciones de coordinación vacantes y actúa de plantilla para la formación del sistema enhebrado. Tras una reacción de metátesis se pudo obtener el rotaxano final **XIV** con un 47% de rendimiento.

En general el rendimiento de la síntesis depende del anión utilizado ($Cl^- > Br^- > I^-$) mientras que el enhebrado no se produce cuando se utilizan aniones como el PF_6^- . A parte de las interacciones por enlace de hidrógeno entre el anión cloruro y los protones amídicos, las interacciones entre los

protones metálicos del anillo de N-metilpiridinio y los oxígenos de la corona, junto con las interacciones π - π entre los anillos ricos en electrones de hidroquinona y el anillo π deficiente de piridino también contribuyen a la estabilización del sistema enhebrado.

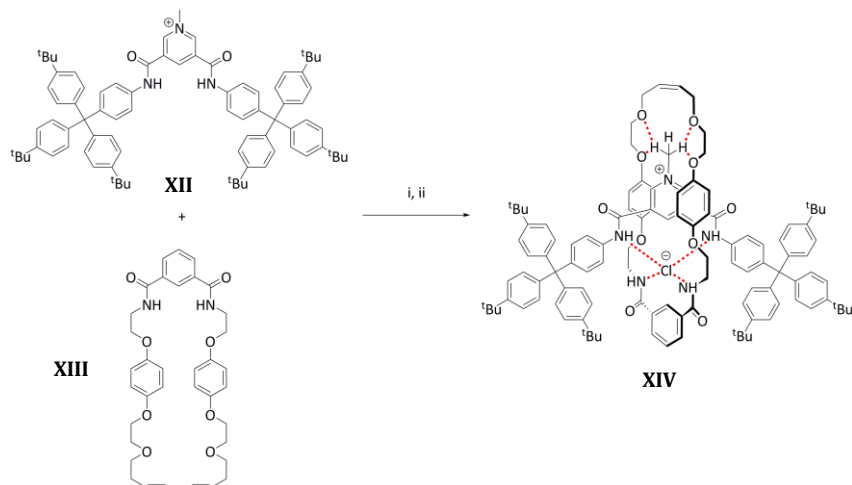


Figura 2.6

Síntesis de un rotaxano basado en una plantilla aniónica

i). CH_2Cl_2 , Cl^- .

ii). Catalizador de Grub.
47%.

Este tipo de procedimiento para el ensamblado de sistemas entrelazados es general y ha sido aplicado con éxito en otros sistemas similares.⁷

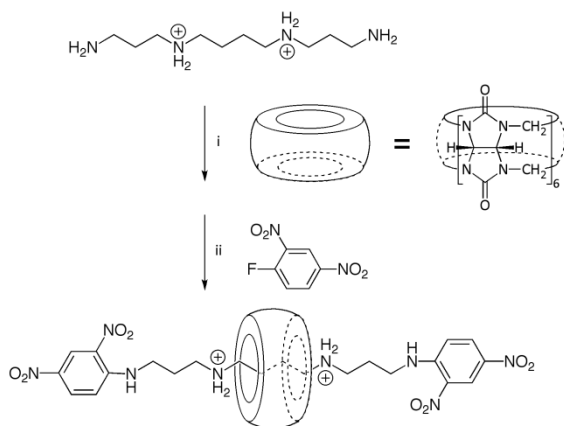


Figura 2.7

Síntesis de un rotaxano basado en el empleo del efecto hidrofóbico. Los autores usan un curcubiturilo como macrociclo

i). H_2O .

ii). 2,6-Lutidina.

2.1.6

Interacciones hidrofóbicas

Otro tipo de interacciones intermoleculares para provocar el enhebrado de precursores de catenanos y rotaxanos en medios acuosos son las interacciones hidrofóbicas. Es conocido que en medios acuosos las moléculas hidrofóbicas tienden a establecer interacciones de London o de

tipo π - π entre ellas al mismo tiempo que provocan un aumento de la entropía del disolvente, lo que se conoce como *efecto hidrófobo*.²²

Este efecto ha sido aplicado en la construcción de rotaxanos a partir de fragmentos lineales hidrofílicos y macróciclos con cavidades internas hidrofílicas y exterior hidrofóbico.²³⁻²⁵

Hemos revisado las estrategias más generales para la síntesis de sistemas entrelazados. A parte del desafío sintético que suponen, o suponían, y más allá de la belleza que en ellos se pueda ver, los sistemas entrelazados han demostrado ser buenos candidatos para su uso en un número de aplicaciones, como por ejemplo encapsuladores o sensores. Sin embargo, tal vez las aplicaciones más fascinantes de todas sean aquellas en las que estos sistemas intervienen realizando algún tipo de movimiento controlado entre sus partes entrelazadas. En el siguiente apartado repasaremos someramente cómo se pueden realizar estos movimientos.

2.2

Los sistemas enhebrados puestos en movimiento

La síntesis de sistemas enhebrados se basan, como ya hemos visto, en el uso de sitios de reconocimiento mutuo o plantillas. Si durante el proceso de ensamblado están presentes dos sitios de reconocimiento idénticos, por ejemplo en el fragmento lineal, entonces se obtiene un sistema degenerado en el que el macrociclo puede residir sobre cualquiera de los dos puntos de reconocimiento, o *estaciones*, con igual probabilidad, dando lugar a dos posibles co-conformeros y en consecuencia a un sistema *biestable*. Este tipo de moléculas se conocen como *lanzaderas moleculares*. Dado que los dos co-conformeros son igualmente probables, el tiempo de residencia del anillo sobre cada estación va a depender de la energía de activación necesaria para que se produzca la traslación.

Cuando las dos estaciones son de diferente naturaleza, son posibles dos conformaciones con energías diferentes, estando la probabilidad de que se dé una de ellas determinada por la relación entre sus energías libres. Si una perturbación externa modifica de alguna manera esta relación de energías, el macrociclo se moverá para ocupar su nueva posición, siempre que la barrera energética no sea demasiado alta, recuperándose nuevamente el equilibrio poblacional (Figura 2.8). Si el

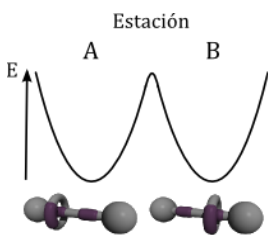


Diagrama representado una lanzadera molecular

sistema está lo suficientemente bien diseñado, este proceso puede controlarse de forma reversible utilizando estímulos químicos, electroquímicos o fotoquímicos. Estas lanzaderas moleculares controlables basadas en rotaxanos biestables, son capaces de producir movimientos de larga amplitud entre sus partes entrelazadas, como consecuencia de un estímulo externo, hecho que las hace candidatas para el diseño de motores y/o máquinas^f o interruptores moleculares.^g

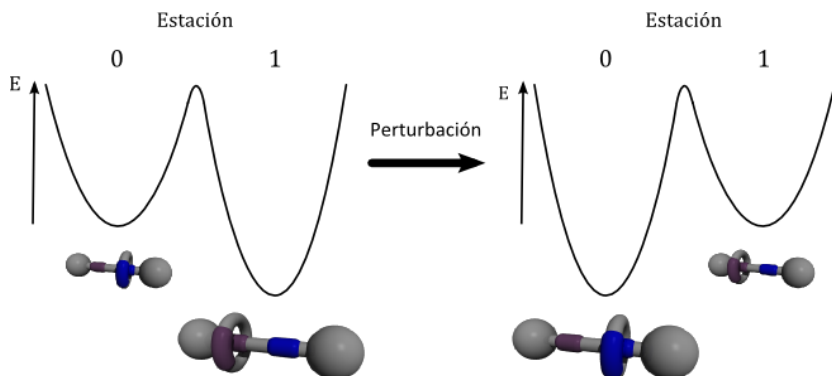


Figura 2.8

Niveles de energía para un interruptor molecular

Veamos ahora algunos ejemplos destacados de cómo se consigue poner en movimiento algunos de estos sistemas usando diferentes tipos de estímulos externos. El mecanismo subyacente de esta propulsión es análogo para todos ellos: o bien se desestabiliza la estación sobre la que reside el macrociclo forzando su movimiento hacia la otra estación, o se estabiliza la otra estación con respecto a la primera.

2.2.1

El uso de estímulos químicos: control del pH

En el ejemplo de la Figura 2.9 la traslación del anillo puede lograrse adicionando ácido o base. El rotaxano está constituido por dos estaciones, una basada en una unidad de bencidina y la otra en una de bisfenol. La mayor densidad electrónica sobre la unidad de bencidina hace que anillo π -deficiente resida sobre esa estación. Si se añade ácido trifluoroacético la

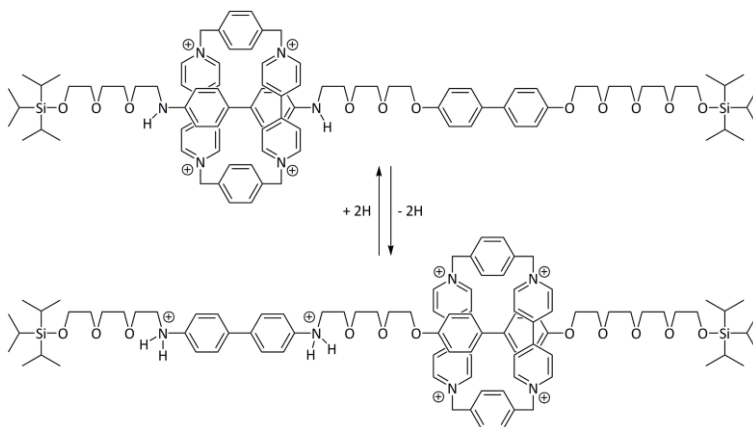
^f Una máquina molecular es una molécula o conjunto de moléculas combinadas para recibir cierta forma de energía y producir con ella un efecto determinado. Una máquina molecular sin ninguna función específica y dedicada simplemente a producir movimiento es un motor molecular.

^g Un interruptor molecular es una molécula o conjunto de moléculas capaz de existir en dos o más estados estables e intercambiables.

bencidina se protona quedando cargada y reduciendo su densidad electrónica, con lo que el anillo se desplaza hacia la estación basada en bisfenol.²⁶

Figura 2.9

Estructura de los dos co-conformeros de un interruptor molecular químicamente propulsado



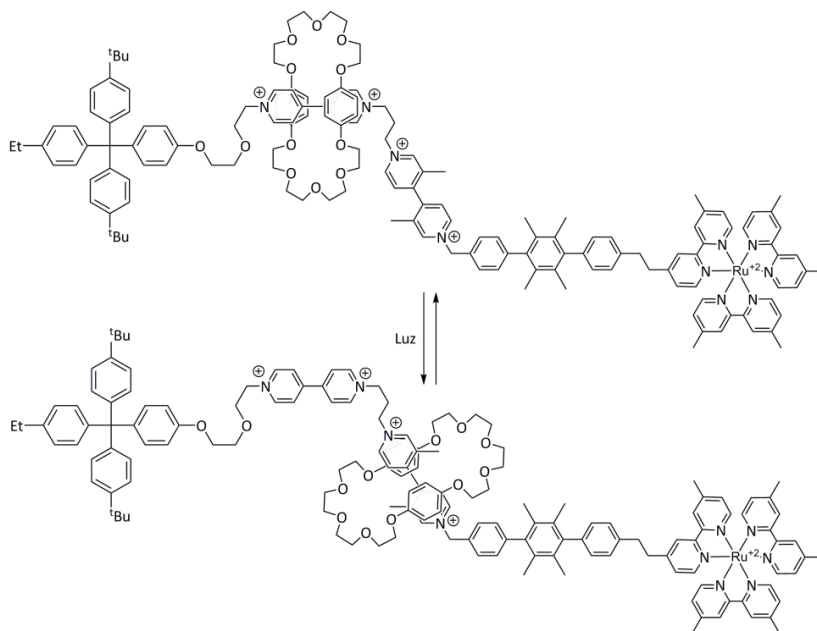
2.2.2

El uso de estímulos fotofísicos: excitaciones con luz

El rotaxano de la Figura 2.10 está constituido por dos estaciones, una basada en un dicatión paraquat (PQT⁺²) y otra en un catión dimetilparaquat (DMPQT⁺²).

Figura 2.10

Estructura de los dos conformeros de un interruptor molecular fotoquímicamente propulsado



Incorpora, además una unidad de tipo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ (bpy = bipyridina) que puede actuar como fotosensibilizador y tope molecular. En ausencia de luz el anillo π -excedente, basado en dos unidades de hidroquinol, reside sobre la estación más electroneficiente (PQT^{+2}). En presencia de luz solar, la unidad $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ es capaz de absorber luz y pasar a un estado excitado altamente reductor ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}]^*$). En este momento es posible que se produzca una transferencia electrónica, entre la unidad de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}]^*$ y la estación basada en PQT^{+2} , que verá aumentada así su densidad electrónica, reduciéndose su poder π -aceptor. El anillo se desplazará sobre la unidad basada en DMPQT^{+2} , donde residirá hasta que se produzca la retrotransferencia electrónica desde la unidad de PQT^{+2} hacia la de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$, recuperándose así el estado inicial del sistema.²⁷

2.2.3

El uso de estímulos electroquímicos: control de los potenciales redox

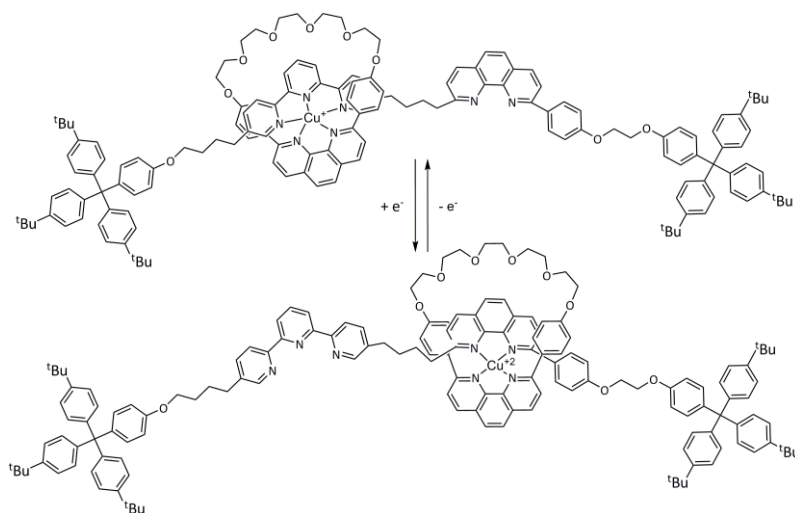


Figura 2.11

Estructura de los dos conformeros de un interruptor molecular fotoquímicamente propulsado

Un ejemplo de interruptor molecular donde el movimiento del anillo se consigue electroquímicamente, aprovechando las diferencias en el índice de coordinación (IC) del Cu en función de su estado de oxidación, se presenta en la Figura 2.11. En este caso el macrociclo posee un ligando bidentado, mientras que el fragmento lineal contiene un ligando bidentado en una estación y uno tridentado en la otra. Mientras el cobre se encuentra como Cu(I) prefiere IC bajos (IC = 4) y el anillo reside sobre la estación basada en fenantroлина, en cambio el Cu(II) prefiere IC más altos (IC = 5,6). Así, oxidando electroquímicamente el Cu(I) a Cu(II) puede conseguirse que el anillo se desplace hacia la estación basada en terpiridina. Este proceso, que se encuentra esquemáticamente

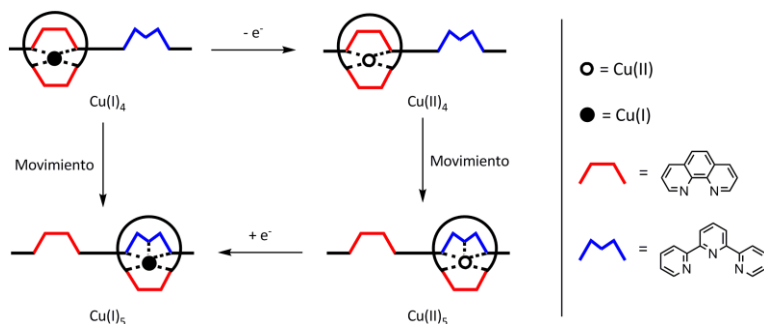
representado en la Figura 2.12, puede invertirse al reducir de nuevo el Cu(II) a Cu(I).²⁸

2.3

Rotaxanos basados en el par Cu(I)/Cu(II): antecedentes

Los sistemas enhebrados biestables basados en el par Cu(I)/Cu(II) fueron de los primeros sistemas enhebrados descritos capaces de ser controlados mediante un estímulo externo. Desde entonces han sido de los más estudiados, aunque presentan un inconveniente general: la respuesta del sistema tras la señal electroquímica suele ser lenta. Al comienzo de este trabajo, allá por el 2004, los tiempos de respuesta para el paso Cu(I)₅→Cu(I)₄ eran relativamente cortos (milisegundos),^h pero el proceso inverso, Cu(II)₄→Cu(II)₅, seguía siendo más lento (cientos de milisegundos).²⁹ Para que estos sistemas enhebrados puedan integrarse dentro de máquinas, motores o interruptores moleculares de forma eficiente, es necesario que el tiempo de respuesta entre la señal redox y el desplazamiento entre sus partes entrelazadas sea lo más corto y eficiente posible. Hacia este propósito se encaminó este trabajo.

Figura 2.12
Esquema del funcionamiento de un interruptor molecular basado en el par Cu(I)/Cu(II)

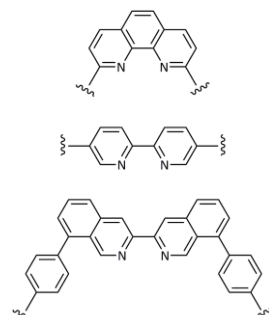


El proceso de translación del anillo conlleva necesariamente de una serie de reacciones de intercambio de ligando, que se van a ver favorecidas por una menor congestión estérica en torno al centro metálico, permitiendo a los ligandos entrantes alcanzar el centro metálico lo más fácilmente posible. Este comportamiento es especialmente acusado en el caso del Cu(I). Como contrapartida, la disminución de la congestión estérica conlleva una reducción en la estabilidad de los complejos, ya que se abre la posibilidad a otras geometrías y la accesibilidad a agentes oxidantes como el oxígeno.³⁰ La situación ideal sería aquella en la que se

^h El subíndice se refiere al IC del metal.

llegara a un compromiso entre estabilidad y velocidad de respuesta. Muy recientemente se han publicado varias estrategias en esta dirección:

- i. **Aumentar la distancia entre los grupos voluminosos y las estaciones:** distancias pequeñas dificultan el desplazamiento del anillo.³¹
- ii. **Utilizar estaciones basadas en ligandos que conlleven pocos impedimentos estéricos:** se han sustituido las fenantrolinas 2,9 sustituidas por ligandos menos congestionados y más flexibles como bipyridinas 5,5'' sustituidas o 3,3'-isoquinolinas 8,8' sustituidas, con bastantes buenos resultados en general (Véase Figura en el margen).^{32,33}



Algunas alternativas a la clásica fenantrolina 2,9 sustituida (arriba): bipyridina 5,5' sustituida (medio) e 3,3'-isoquinolinas 8,8' sustituida (abajo)

Otro requisito para que los sistemas entrelazados biestables metálicos puedan tener algún tipo de aplicación tecnológica es su integración dentro de soportes macroscópicos que permitan su procesado. Aunque al empezar este trabajo ya se habían dado algunos pasos en esta dirección, quedaba mucho por hacer.^{34,35} Nuestro grupo de investigación acababa publicar la síntesis de un pseudorotaxano metálico sobre una superficie de oro¹⁴ (Figura 2.13). Convertir ese sistema en un rotaxano biestable parecía el avance más lógico y natural.

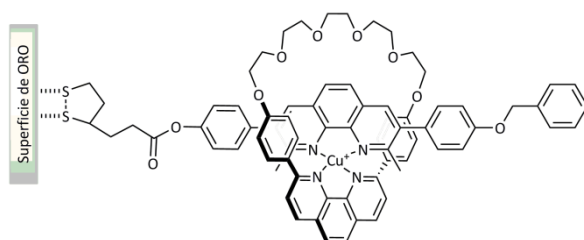


Figura 2.13

Pseudorotaxano depositado sobre Au preparado por nuestro grupo de investigación en 2003

Para convertir el pseudorotaxano de la Figura 2.13 en un pseudorotaxano biestable y funcional se requería que el movimiento del anillo sobre el fragmento lineal fuera lo más rápido posible. Dado que el movimiento del anillo de una estación a otra es *browniano*,¹ parecía lógico pensar que una mayor proximidad entre las estaciones haría que los desplazamientos fueran más rápidos. Si se colocaban las dos estaciones

¹ El movimiento Browniano es el tipo de movimiento aleatorio que experimentan las partículas suspendidas en un fluido o gas.

juntas la energía de activación para el paso de una a otra sería menor. Este paso debía ser controlable, por lo que el macrociclo debía ser capaz de discernir claramente entre ambas estaciones. Dada la gran estabilidad de los complejos de fenantrolina con Cu(I), la mejor opción era usar una fenantrolina directamente enlazada a una terpiridina, manteniendo sus posiciones *orto* al nitrógeno libres para que los movimientos del macrociclo fueran lo más rápidos posible.

Como hemos descrito, la construcción de rotaxanos metálicos se basa esencialmente en el uso de átomos metálicos alrededor de los cuales se ordenan unidades de fenantrolina/bipiridina y terpiridina, en una orientación adecuada para el entrelazado de las unidades participantes. Sin embargo estas unidades requieren de una funcionalización apropiada para permitir su entrelazado, en el caso más sencillo, o la posibilidad de ser integradas en sistemas más complejos capaces de realizar alguna función específica, en el caso de sistemas más elaborados. Adicionalmente, los sistemas basados en unidades de *oligopiridina*¹ han encontrado aplicación en gran variedad de campos. Algunas de ellas se revisarán en el Capítulo 2.

Gran parte de esta tesis doctoral ha sido dedicada a la síntesis de algunos de estas unidades. Creo por ello que sería conveniente recordar al lector la química básica de estos sistemas y cómo el uso de las reacciones de acoplamiento cruzado ha facilitado, y enriquecido enormemente esta familia de compuestos.

2.4

Introducción a la química de la piridina: piridina, oligopiridinas y fenantrolina

2.4.1

Piridina



Piridina

La piridina es un heterociclo aromático equivalente al benceno en el que uno de los átomos de carbono ha sido sustituido por un átomo de nitrógeno. Tanto los carbonos, como el nitrógeno, presentan hibridación

¹ En general se entiende como oligopiridina aquella molécula formada por unidades de piridina directamente enlazadas. Sin embargo a lo largo de este trabajo este término quedará restringido generalmente a 2,2'-bipiridina, 2,2':6',2''-terpiridina.

sp^2 por lo que el par de electrones solitario del nitrógeno no participa en el enlace. La presencia de este nitrógeno –y su par de electrones no enlazante– determina en gran medida las propiedades químicas de la piridina. Esta molécula presenta características que recuerdan tanto a las del benceno, como a las de las aminas terciarias.

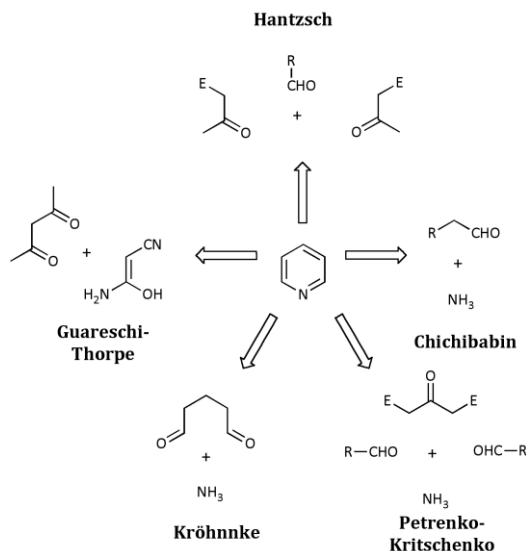
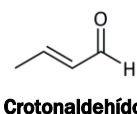


Figura 2.14

Diferentes desconexiones, y nombre de las reacciones resultantes, para la síntesis de piridinas mediante reacciones de condensación

La piridina es una base débil ($pK_a=5.2$) y ocupa una posición intermedia en la serie espectroquímica. El efecto electrón atractor del nitrógeno reduce la densidad electrónica sobre el anillo, lo que hace que la piridina sea poco susceptible de experimentar reacciones de sustitución electrofílica aromática. De darse estas reacciones ocurrirán, generalmente, en la posición 3. La complejación entre el nitrógeno y el agente electrofílico produce la aparición de una carga sobre el nitrógeno, reduciéndose aún más la densidad electrónica sobre el anillo. Esta deficiencia electrónica en cambio, hace susceptibles a las piridinas de experimentar reacciones de adición nucleofílica aromática, en las posiciones 2 y 4, cuando se usan nucleófilos fuertes. La formación de N-óxidos hace al anillo más electrón deficiente favoreciéndose de esta manera el ataque nucleófilo.

Aunque industrialmente la piridina se sintetiza a partir de crotonaldehído, formaldehído, amoníaco y agua, todo ello en fase gaseosa y en presencia de un catalizador, en el laboratorio las estrategias



sintéticas son otras. Siendo la ruta más usada la que se basa en la condensación de un dialdehído y amoníaco, en alguna de sus diversas variantes (Figura 2.14).

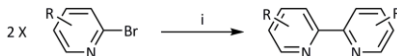
2.4.2

Oligopiridinas:

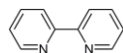
En general, el término *oligopiridina* engloba a toda aquella molécula formada por varias unidades de piridina directamente enlazadas entre sí, independientemente de la posición con respecto al nitrógeno en la que este enlace se produzca. Debido a la extraordinaria capacidad para coordinar metales, y las múltiples aplicaciones prácticas que pueden tener, este término se empleará en esta memoria para referirse a la 2,2'-bipiridina (bpy), 2,2':6,2''-terpiridina (tpy).

Figura 2.15

i). NiX_2 (X = Halógeno),
4PPh₃, Zn, DMF.



La reactividad de estos sistemas es esencialmente la de la piridina. Por ello, en los párrafos siguientes, se incidirá especialmente, no en la química particular de dichos sistemas, sino en los métodos habituales para su síntesis.



2,2'-bipiridina
Bipiridina
(bpy)

2.4.2.1 Bipiridina y terpiridina

Los métodos más habituales para la síntesis de bipiridinas han empleado reacciones de acoplamiento entre dos unidades de piridina catalizadas por metales.^{36,37} Estos métodos han demostrado ser especialmente útiles dada la gran variedad de derivados de la piridina comercialmente existentes. Con el paso del tiempo, el tradicional *acoplamiento de Ullmann* en el que dos unidades de piridina se acoplan en presencia de Cu, Ni Raney o Pd/C, se ha visto progresivamente desplazado por el uso de reacciones en las que dos halopiridinas se acoplan en presencia de Ni. Las condiciones estándar para el acoplamiento de 2,2'-bipiridinas están representadas en Figura 2.15.

Este tipo de procedimientos sintéticos han demostrado ser especialmente útiles en la formación de bipiridinas simétricamente sustituidas. Sin embargo, cuando han sido requeridas bipiridinas asimétricamente sustituidas se ha optado por la construcción del segundo anillo usando reacciones de ciclación, basadas en el *método de Kröhnke* (Figura 2.14).

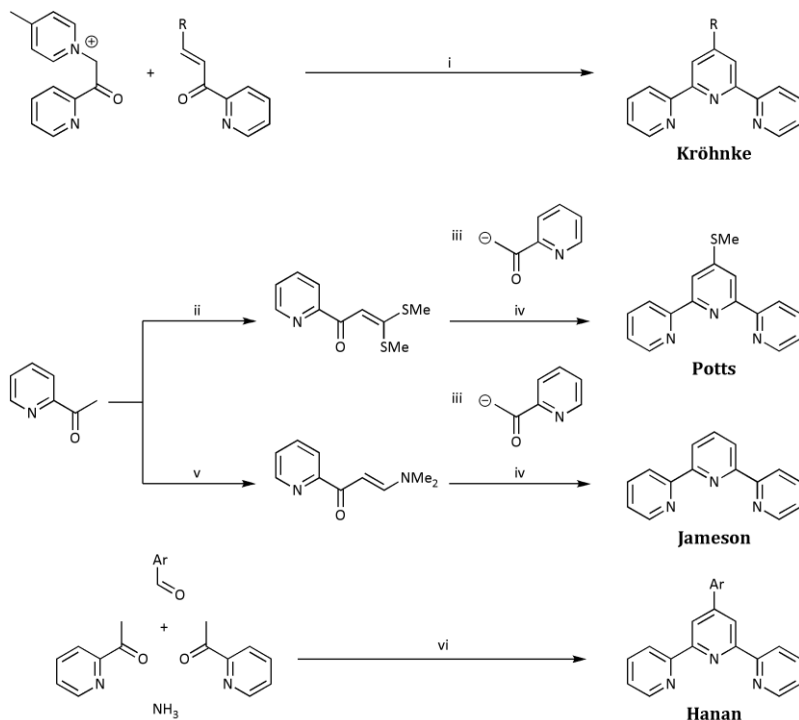
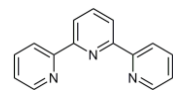


Figura 2.16

Metodologías clásicas para la síntesis de terpiridinas

- i). NH_4OAc , Ox.
- ii). NaH , CS_2 , CH_3l , tol.
- iv). NH_4OAc
- v). $\text{H}(\text{MeO})_2\text{CNMe}_2$
- vi). NH_4OAc , Ox.

Aunque las 2,2'-bipiridina y sus derivados son generalmente fácilmente accesibles, ya sea comercialmente o mediante alguna de las estrategias mencionadas arriba, las terpiridinas sin embargo, son caras y cuando se intentan aplicar algunos de los métodos de acoplamiento nombrados más arriba sólo se obtienen en pequeñas cantidades. Por ello estos derivados se han obtenido tradicionalmente mediante el ensamblaje del anillo central utilizando diversos métodos (*Kröhnke*, *Jameson*, *Pots* o *Hanan*) (Figura 2.16).³⁸⁻⁴¹



2,2':6',6''-terpiridina
Terpiridina
(tpy)

Sin embargo, la obtención de productos secundarios similares al alquitrán durante la etapa de condensación, junto con los moderados rendimientos de reacción, han hecho que en los últimos años las reacciones de acoplamiento cruzado catalizados por paladio, especialmente los de tipo Stille y Neguishi, se hayan posicionado como serias competidoras frente a estos métodos (Figura 2.17).

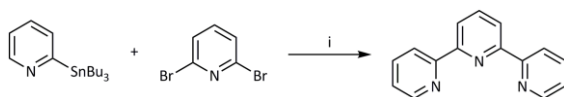


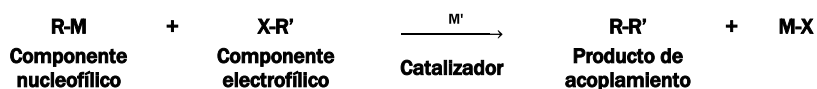
Figura 2.17

- i). $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, tol. refl.

2.4.2.2 Fenantrolina



De entre los diferentes isómeros existentes, la 1,10-fenantrolina es con mucho el más habitual. A partir de ahora, nos centraremos sólo en ella. Al igual que en el caso anterior, la reactividad de la fenantrolina es muy similar a la de la piridina. Sin embargo su síntesis ha estado limitada, pues aunque las reacciones de acoplamiento cruzado han permitido aumentar el abanico de oligopiridinas existentes, este tipo de metodologías no se han aplicado a la síntesis de fenantrolinas hasta hace muy poco.^{42,43} Cuando se trabaja con fenantrolinas lo más habitual es partir de 1,10-fenantrolina comercial. A partir de este punto lo más común es funcionalizar las posiciones 2,9 mediante reacciones de adición nucleofílica, oxidar las posiciones 5 y 6 o 7 y 8 a las correspondientes dionas, o halogenar las posiciones 2 y 9 o 3 y 8 para, a partir de aquí, obtener un abanico más amplio de funcionalidades.^{44,45}



2.5

Reacciones de acoplamiento cruzado

Las reacciones de formación de enlaces C-C son de una importancia fundamental dentro de la química orgánica. De entre el gran número de metodologías que se conocen, probablemente, las más importantes para la formación de enlaces Csp^2-Csp^2 son las que se basan en *reacciones de acoplamiento cruzado*, pues transcurren con gran selectividad, rendimiento y tolerancia a diversos grupos funcionales.^{46,47}

En general, una reacción de acoplamiento cruzado es aquella en la que dos moléculas orgánicas de reactividades nucleofílica (**R-M**) y electrofílica (**X-R'**) respectivamente, se unen con eliminación de un fragmento pequeño (**M-X**), usualmente de tipo inorgánico, en presencia de un catalizador metálico, normalmente Pd.

Aunque se puede encontrar un gran número de reacciones de acoplamiento cruzado en la literatura,^{38,48} en esta sección se tratarán las *reacciones de Stille* y *Suzuki* por ser las más ampliamente utilizadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Muchas de las características de estas reacciones son comunes a muchas otras reacciones de acoplamiento cruzado.

Reacciones de acoplamiento cruzado

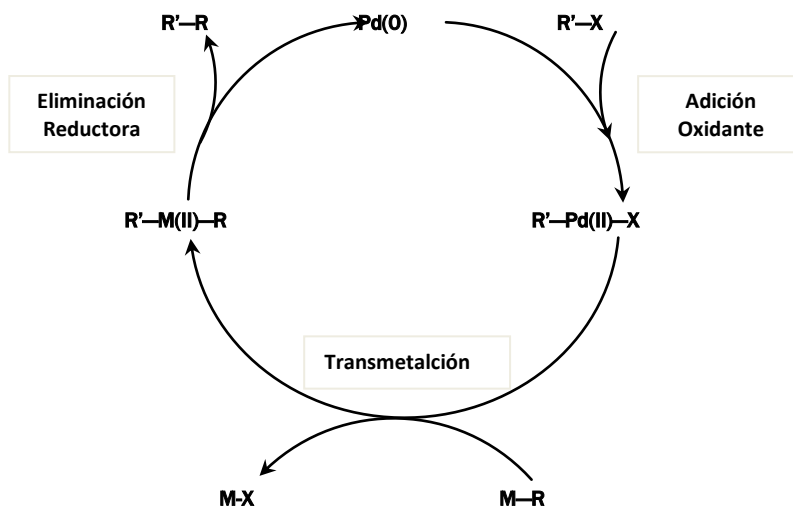


Figura 2.18

Ciclo catalítico simplificado para las reacciones de acoplamiento cruzado más comunes

En estas reacciones **M** suele ser SnR_3 (Stille) o B(OR)_2 (Suzuki) y **X** puede ser cualquier buen grupo saliente, aunque se suelen preferir halógenos. Como catalizador (**M'**) se usa algún complejo de Pd, siendo el $\text{Pd(PPh}_3)_4$ el más usado.

La Figura 2.18 muestra el ciclo catalítico esquemático para este tipo de reacciones.

El curso de reacción es teóricamente independiente de la identidad de los ligandos, aunque estos sí que pueden llegar a influir sobre la reactividad de los sustratos y en la velocidad de reacción de las diferentes etapas.

El ciclo se inicia con la *adición oxidante* de una especie de tipo $\text{R}'\text{-X}$ sobre el complejo de $\text{Pd}(0)$ para dar un intermedio de tipo $\text{R}'\text{-Pd(II)-X}$, donde el grupo orgánico queda unido al Pd por un enlace σ . La tendencia de los complejos de tipo σ -alquilpaladio(II) con hidrógenos en posición β respecto al metal a experimentar β -eliminación de hidruro de paladio a temperaturas poco superiores a los -20°C , limita el uso de este tipo de reacciones a compuestos de tipo $\text{R}'\text{-X}$ donde $\text{R}' =$ Alquinilo, alquenilo, alilo, bencilo o arilo.

Después de ocurrida la adición oxidante la reacción continúa con una *transmetalación*, que por lo general, es el paso más lento y el determinante de la velocidad de reacción. La reacción concluye con una *eliminación reductora*, que recupera el catalizador, con la consecuente formación de un nuevo enlace C-C.

Tal vez la única diferencia significativa entre las reacciones de Stille y de Suzuki, sea que en la última es necesaria la presencia de una base en el medio de reacción para que se produzca la transmetalación. Las especies del tipo $R-B(OR)_2$ no son suficientemente reactivas y la transmetalación es demasiado lenta, cosa que no ocurre con las de tipo $R-B(OR)_3$, que se forman in situ cuando una base de tipo RO^- está presente en el medio de reacción.

3

Discusión y resultados

A lo largo de los siguientes apartados se presentará la ruta sintética seguida para tratar de **sintetizar un rotaxano metálico basado en el par Cu(I)/Cu(II) en el que las dos estaciones sobre las que puede residir el anillo están directamente enlazadas**. No es mi intención simplemente detallar dicho procedimiento sino además explicar los motivos que nos llevaron a hacer las cosas de una manera y no de otra, incidiendo en aquellos puntos que tal vez deberían ser revisados o reconsiderados en posteriores trabajos.

Un rotaxano biestable consta esencialmente de: a) de un fragmento lineal con dos estaciones sobre las que residirá el anillo, b) el anillo y c) dos topes en los extremos. Topes y anillo están relacionados pues el tope debe ser lo suficientemente voluminosos como para no permitir el desenhebrado del anillo

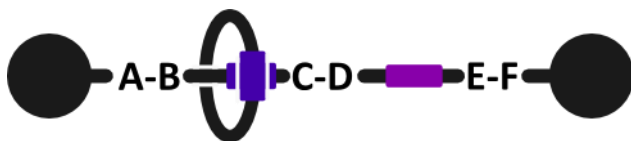
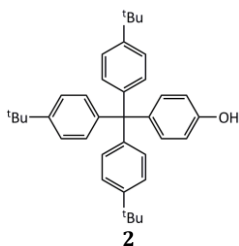


Figura 3.1

Esquema de un rotaxano

Cuando se empezó este trabajo y hubo que elegir la naturaleza de las estaciones, la opción más sencilla era usar unidades de terpiridina y fenantrolina como estaciones, ya que estas unidades habían sido ampliamente utilizadas en estos sistemas. Una posible variación hubiera sido usar una biperidina en lugar de una fenantrolina.^{31,33} Sin embargo, desde la experiencia previa del grupo¹⁴ la opción de la fenantrolina parecía la más sencilla. En cuanto al anillo, simples modelos moleculares muestran que macrociclos con 27 o 30 miembros permiten el enhebrado a través de fragmentos lineales que incorporan unidades de fenantrolina y terpiridina.²³⁻²⁵

Como no debía existir ningún espaciador entre las estaciones de fenantrolina y terpiridina, para facilitar el desplazamiento del anillo entre ambas, el uso de reacciones de acoplamiento cruzado parecía inevitable. Debíamos trabajar con terpiridinas y fenantrolinas substituidas con halógenos, en al menos uno de sus extremos. El uso de sustratos bromados en las reacciones de acoplamiento cruzado es general y parecía



lo más práctico. A la hora de cerrar el sistema con los topes, un método clásico de taponado basado en reacciones de sustitución nucleofílica, parecía una buena opción para empezar. El buen resultado dado por **2** en trabajos anteriores cuando se usaban macrociclos similares lo hacía una buena opción.⁴⁹⁻⁵¹

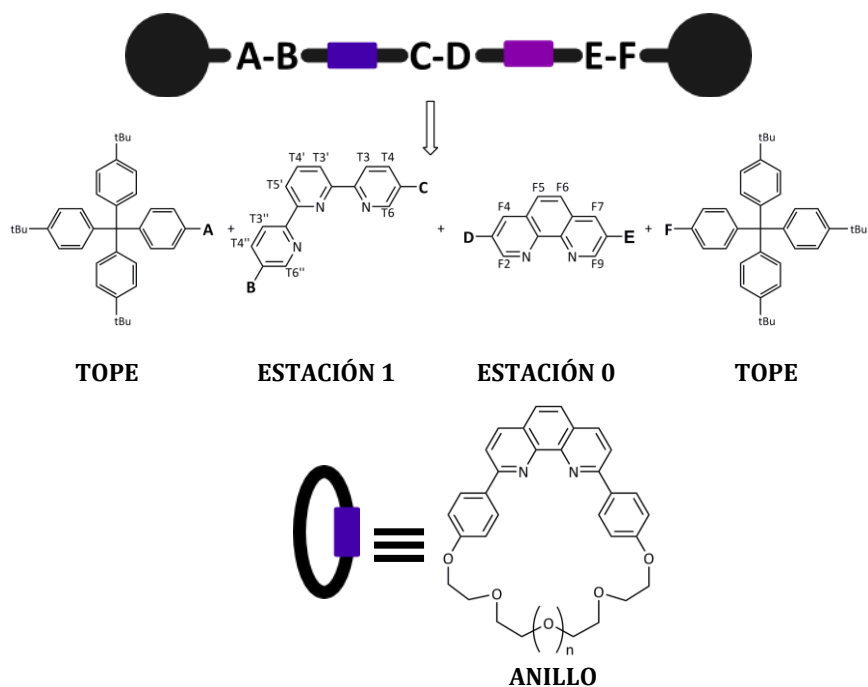


Figura 3.2

Identidad de las diferentes unidades que componen el rotaxano objetivo del trabajo

La velocidad a la que el anillo se desplaza de una estación a otra en estos sistemas depende en gran medida de la presencia de sustituyentes en las posiciones *orto* al nitrógeno. Movimientos más rápidos habían sido documentados en los casos en los que la congestión estérica alrededor de las estaciones de fenantrolina había sido reducida (Sección 2.3). En el caso de la unión C-D y asumiendo que el desplazamiento del anillo iba a verse favorecido por una estructura lo más rígida, lineal y poco congestionada que fuera posible, se decidió realizar la unión a través de las posiciones T5 y F3 (Figura 3.2). Las uniones A-B y E-F ofrecían más alternativas. En el caso del fragmento basado en una unidad fenantrolina, y teniendo en cuenta las restricciones estéricas antes mencionadas, las posiciones F7 y F8 parecían las más adecuadas. Tras una búsqueda bibliográfica, la sustitución en F3 y F8 nos pareció la más asequible sintéticamente y nos decantamos por ella. Las 3,8-dibromofenantrolinas son fácilmente accesibles⁵² y experimentan reacciones de acoplamiento cruzado sobre las

posiciones F3 y F8. Por ejemplo, el acoplamiento de la 3,8-dibromo-1,10-fenantrolina (**17**) con dos equivalentes del ácido borónico **16** ya había sido utilizado en la síntesis de otros rotaxanos con anterioridad.³⁵ La síntesis del derivado monosustituido **18** era en principio posible (Figura 3.3). **18** posee en un extremo un halógeno capaz de participar en reacciones de acoplamiento cruzado y un grupo p-metoxifenilo en el otro extremo sobre el cual se pueden añadir un grupo voluminosos en etapas posteriores de reacción.³⁵

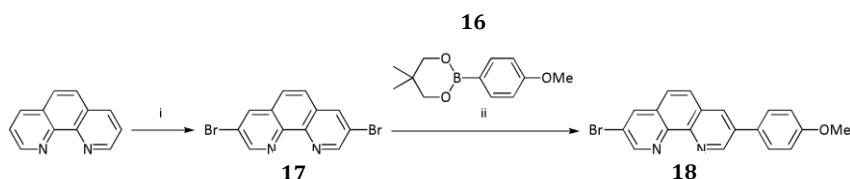


Figura 3.3

Rutas retrosintética para la estación basada en una unidad de fenantrolina

i). Py, S₂Cl₂, Br₂, n-BuCl 90°C. 50%.

ii). Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃ (ac.), tol. 110°. 55%.

La estación basada en terpiridina ofrecía más posibilidades. Descartados los métodos clásicos basados en reacciones de condensación y apostando por las reacciones de acoplamiento cruzado, cabía tanto la opción de construir una terpiridina simétrica para desimetrizarla en una etapa posterior (Figura 3.4 arriba), como la construcción de una terpiridina asimétrica desde un principio (Figura 3.4 abajo).

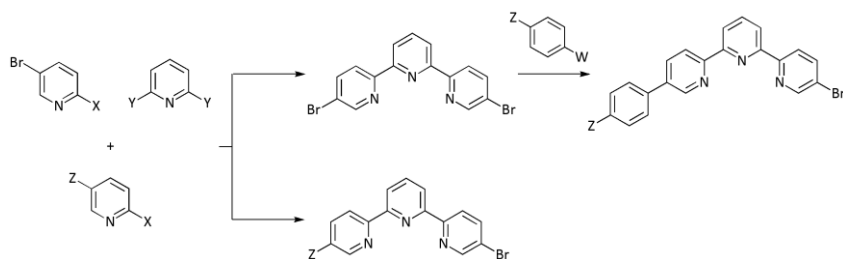


Figura 3.4

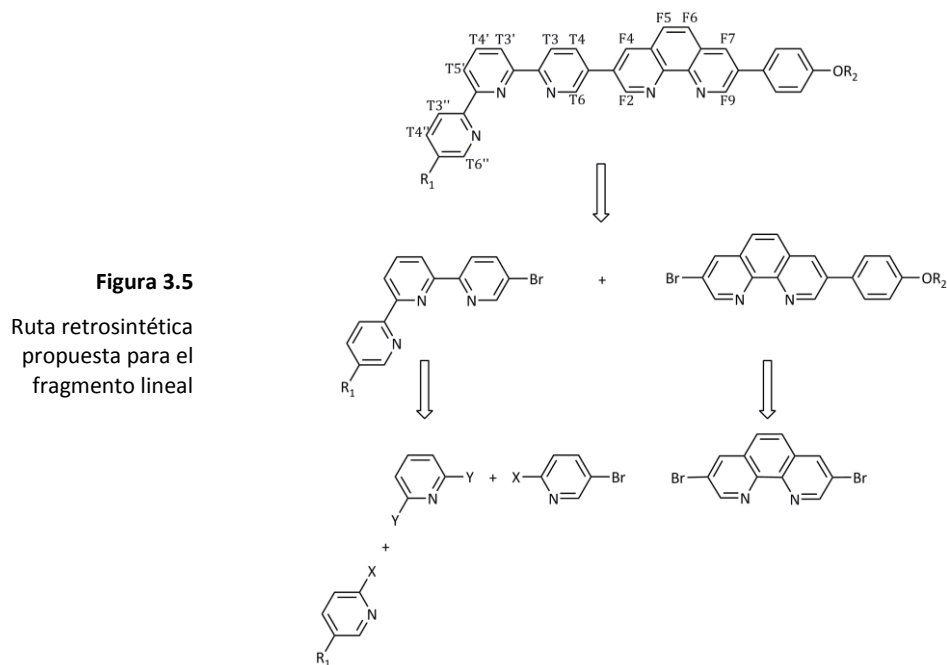
Posibles rutas retrosintéticas para la estación basada en una unidad de terpiridina

Asimetrización de una terpiridina simétrica (arriba), síntesis de una terpiridina asimétrica (abajo)

En el caso de la terpiridina simétrica el sistema debería extenderse por las posiciones T5 y T5'' dónde debería existir un halógeno a través del cual se produciría la unión con la unidad basada en fenantrolina mediante un acoplamiento cruzado en una etapa posterior (Figura 3.4 arriba).

A parte de los requisitos ya mencionados, nos propusimos que la aproximación seguida fuera lo más convergente posible, intentando

elaborar al máximo los diversos fragmentos y dejando las reacciones de acoplamiento para las etapas más tardías posibles. De esta forma el esquema retrosintético planteado para el fragmento lineal quedaría como se muestra en la Figura 3.5.



Una vez hemos bosquejado la ruta a seguir, nos centraremos en la síntesis de los diferentes componentes: a) los topes, b) la estación basada en una unidad de terpiridina, c) la basada en una unidad de fenantrolina y finalmente acabaremos con d) el ensamblaje de los diferentes fragmentos.

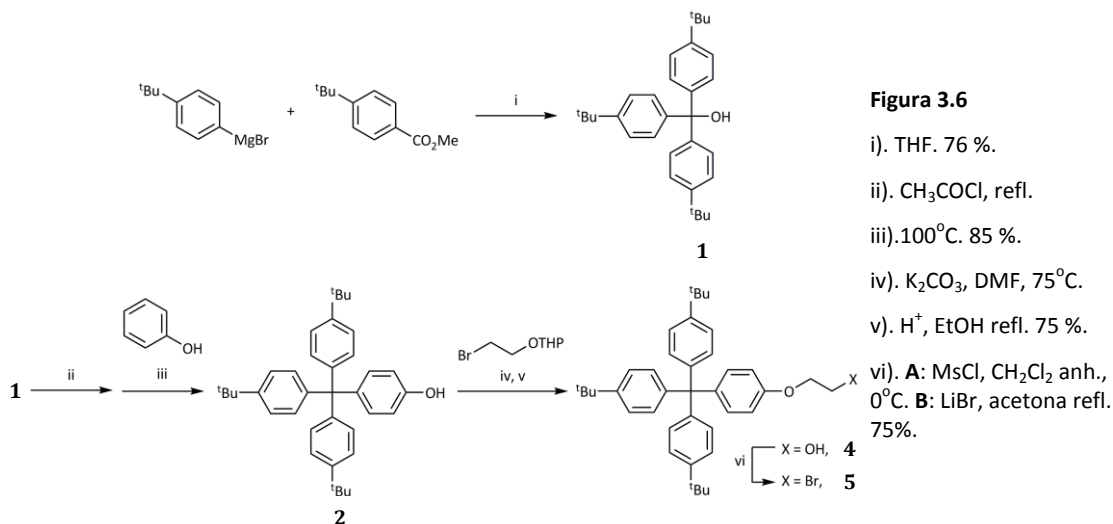
3.1

Síntesis de los topes

Los topes moleculares se sintetizaron en varios pasos de acuerdo al esquema presentado en la Figura 3.6, siguiendo el ya clásico procedimiento descrito por Gibson *et al.*⁴⁹ El derivado de trifenilmetanol **1** se obtuvo al adicionar tres equivalentes del compuesto organomagnésiano generado a partir del bromuro de 4-*terc*-butilbenceno sobre *p*-*terc*-butitbenzoato de metilo. Aunque este compuesto ya se podría usar como tope dado su gran volumen, los éteres correspondientes sufren fácilmente fragmentación en medio ácido a través de un mecanismo S_N1 , y por ello generalmente se prefiere trabajar con el derivado fenólico **2**, más estable y

Síntesis de los topes

que se obtiene por reacción de Friedel-Crafts en una bonita ruta sintética, donde los propios reactivos actúan como disolventes y en la que se ve claramente el efecto director del grupo fenol que de forma específica, orienta la adición en *para*. En un primer paso se acetila **1** en presencia de cloruro de acetilo a reflujo y posteriormente se añade un exceso de fenol para finalmente obtener **2** con un 75% de rendimiento.



Aunque **2** se usó como tope en ciertos fragmentos de la cuerda molecular su uso comportó ciertos problemas sintéticos, como se comentará más adelante. Para tratar de evitar estos problemas y puesto que la distancia entre las estaciones y los topes influye en la velocidad de respuesta de los rotaxanos (Sección 2.3), se decidió sintetizar también el derivado **4** que presenta dos metilenos adicionales. Para ello se hizo reaccionar **2** con 2-bromoethanol protegido como tetrahidropiranyl éter (**3**) en presencia de una base, desprotegiendo el alcohol en una segunda etapa en presencia de una cantidad catalítica de ácido. Si se sustituye el grupo hidroxilo de **4** por un buen grupo saliente como el bromo se accede además a un tope **5**, capaz de actuar como electrófilo en reacciones de sustitución nucleofílica.

3.2

Síntesis de la estación basada en una unidad de terpiridina

Como ya se ha comentado en esta sección era necesaria la síntesis de una terpiridina asimétrica. Para ello nos planteamos dos estrategias diferentes:

- Asimetrización de una terpiridina simétrica (**9**).
- Síntesis de una terpiridina asimétrica (**14**).

3.2.1

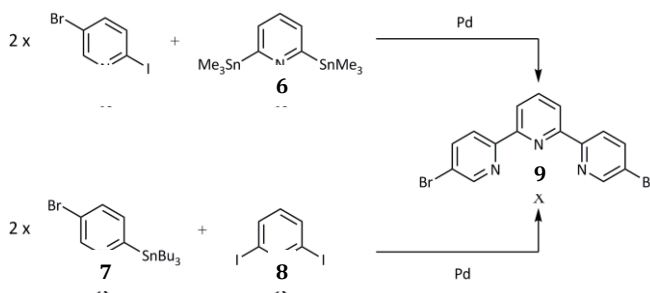
Síntesis de una de una terpiridina simétrica

En este caso el objetivo era la síntesis de una terpiridina simétrica que sería asimetrizada en etapas posteriores. Puesto que se requería la presencia de un halógeno en las posiciones 5 y 5'' (véase Figura 3.4) nos propusimos reproducir la síntesis de la terpiridina **9** que ya había sido sintetizada por otros⁵³⁻⁵⁵ empleando dos rutas distintas, ambas basadas en reacciones de Stille.

En la primera ruta (Figura 3.7 arriba) el fragmento clave 2,6-ditrimetilestannilpiridina (**6**) se acopla con dos equivalentes de 2,5-diyodopiridina o 2,5-dibromopiridina comercial.⁵⁴ En la segunda (Figura 3.7 abajo), 2 equivalentes de 5-bromo-2-tributilestannilpiridina se acoplan con 2,6-diiodopiridina (**8**).^{43,45} Sin embargo, los procedimientos descritos en la literatura resultaron en parte irreproducibles en nuestras manos.

Figura 3.7

Rutas sintéticas descritas en la literatura para el compuesto **9**



Por un lado, y a pesar de que se realizaron varios intentos, fue imposible reproducir la síntesis de 2,6-ditrimetilestannilpiridina (**6**) descrita por Schübert y col.^{56,57} en la que 2,6-dibromopiridina se hacía reaccionar con NaSn(CH₃)₃ generado *in situ* a partir de ClSn(CH₃)₃ y sodio

Síntesis de la estación basada en una unidad de terpiridina

metálico a en DME 0°C. Aunque existían otros procedimientos sintéticos descritos⁵⁸ para, los rendimientos demasiado bajos obtenidos por los autores nos hicieron desechar esta ruta. Al parecer dichos problemas en la síntesis de **6** no sólo los tuvimos nosotros, lo que apunta a que la síntesis de dicho compuesto es problemática.⁵⁵

Finalmente, **9** se sintetizó siguiendo el segundo procedimiento (Figura 3.7 abajo),⁵³ aunque con bajo rendimiento, en tolueno a reflujo y usando Pd(PPh₃)₄ como catalizador a partir de 5-bromo-2-tributylestannilpiridina (**7**)⁵⁹ y 2,6-diyodopiridina (**8**),^{60,61} sintetizada a partir de 2,6-dibromopiridina en presencia de NaI y HI a reflujo. A pesar del rendimiento en torno al 90% descrito en el artículo original, en nuestro caso siempre se recuperaron los productos de partida acompañados de una pequeña porción de 5,5''-dibromoterpiridina. El color marrón observado al adicionar una disolución incolora de 2,6-diyodopiridina sobre una disolución amarilla de Pd(PPh₃)₄ en tolueno incluso a temperatura ambiente podría indicar algún tipo de reacción, aparte de la esperada adición oxidante, entre el catalizador y la diyodopiridina, hecho que no se observó con otras piridinas yodosustituidas como la 5-bromo-2-piridina. El hecho de que disoluciones de 2,6-diyodopiridina (**8**) recristalizada en cloroformo tomaran una coloración rosácea con el paso del tiempo indicaría la presencia de I₂,⁶² ya fuera como contaminante o como resultado de reacciones de descomposición, pudiendo interferir éste en el ciclo catalítico del Pd. Se probó a substituir la 2,6-diyodopiridina por 2,6-dibromopiridina, sin mejorar el rendimiento de la reacción, hecho éste que ya había sido referido con anterioridad.⁶³ Aunque los autores consideran a las reacciones secundarias de homoacoplamiento responsables de este comportamiento, el hecho de que la terpiridina asimétrica **14** sí que se haya obtenido con buen rendimiento, como comentaremos más adelante, apunta a la concomitancia de otros factores derivados de la presencia del bromo.

La baja reactividad de los bromos en *meta* al nitrógeno del heteroátomo en las reacciones de Stille, hecho sobre el que volveremos otra vez más adelante, junto con los bajos rendimientos obtenidos al tratar de reproducir los resultados descritos para la síntesis de **9**, hicieron que finalmente nos decantáramos por una estrategia en la que la asimetría en la terpiridina se introdujera directamente durante su síntesis (Figura 3.4 abajo).

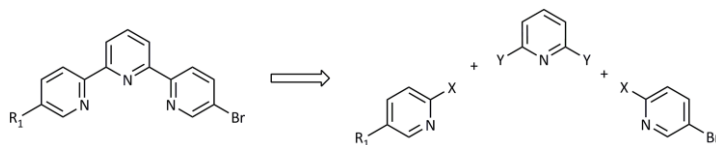
3.2.2

Síntesis de una terpiridina asimétrica

Aunque cuando se comenzó esta tesis las reacciones de acoplamiento cruzado (Sección 2.5) ya eran bien conocidas y habían sido ampliamente utilizadas, su aplicación en la síntesis de biperidinas asimétricas y más concretamente a la síntesis de 6'-bromo-2,2-biperidinas^{64,58,65-67} no era tan amplia, y consecuentemente las terpiridinas asimétricas eran aun menos abundantes.

Figura 3.8

Retrosíntesis de la terpiridina asimétrica empleando reacciones de Stille



Las dificultades de la ruta planteada en la Figura 3.8 eran *a priori*: i) maximizar en una primera etapa la formación de la biperidina frente a la terpiridina que resultaría de introducir dos anillos de piridina y no sólo uno, ii) controlar la selectividad de la segunda reacción de acoplamiento para evitar reacciones secundarias debidas a la presencia de varias posiciones susceptibles de reaccionar y iii) considerar sobre qué anillo se iba a introducir el estannilo y la identidad de R_1 .

Descartado el uso de la 2,6-bis(trimetilstannil)piridina (**6**) por los motivos antes expuestos, se optó por partir de 2,6-dibromopiridina comercial y de 2-estannilpiridinas sustituidas en posición 5. Respecto al sustituyente R_1 se barajaron diferentes posibilidades. Se pensó que un sustituyente metilo era una buena opción para la posición T5", dada la existencia de piridinas, baratas y comerciales, adecuadamente sustituidas en dicha posición. Adicionalmente el metilo permitiría poder trabajar de forma independiente sobre los sustituyentes R_1 y R_2 (Figura 3.5).

La 2-tributylestannil-5-metilpiridina (**11**) se pudo obtener a escala de multigramos en dos pasos a partir 2-amino-5-metilpiridina comercial (Figura 3.9).⁶⁸ En una primera etapa el grupo amino es substituido por un bromo^{69,70} mediante una reacción de Sand-Meyer mientras que en un segundo paso se introduce el estannilo en una reacción de intercambio halógeno-metal usando BuLi, y THF como disolvente seguido de la adición de Bu₃SnCl como electrófilo. Siguiendo el mismo procedimiento se puede sintetizar 5-bromo-2-tributylestannilpiridina (**7**) en escala de multigramos,⁵⁹ a partir de 2,5-dibromopiridina comercial (Figura 3.9

arriba), en una reacción que pone maravillosamente de manifiesto la importancia que puede llegar a tener el disolvente empleado a la hora de controlar la selectividad del intercambio. Mientras el uso de tolueno conduce casi exclusivamente a la sustitución del bromo en la posición 2 de la 2,5-dibromopiridina, la misma reacción llevada a cabo en Et₂O conduce al isómero en la posición 5 (Figura 3.9 abajo).⁵⁹

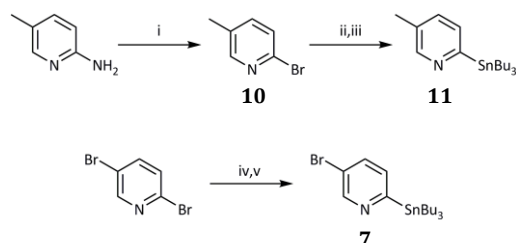


Figura 3.9

i). HBr, Br₂, NaNO₂, 85%.

ii). BuLi, THF -78°C.

iii). Bu₃SnCl, 80%.

iv). BuLi, tol. -78°C.

v). Bu₃SnCl, 85%.

11 se hizo reaccionar con 2,6-dibromopiridina comercial en presencia de Pd para obtener la biperidina **12** con 65% de rendimiento (Figura 3.10). Generalmente, **12** se obtiene acompañada de pequeñas cantidades de 5,5''-dimetilterpiridina (**13**). De hecho, cuando se hacen reaccionar 2 equivalentes del estannano **11** con 2,6-dibromopiridina en las mismas condiciones utilizadas para la síntesis de **12** se obtiene dicha terpiridina con rendimientos casi cuantitativos, siendo la biperidina **12** un producto muy minoritario. El elevado rendimiento en **12** está en parte motivado por la presencia de dos bromos en la 2,6-dibromopiridina, pero además los rendimientos parecen indicar que la reactividad de esta última frente al derivado de estaño **11** es mayor que la de **12**, y que la entrada del primer anillo de piridina dificulta la entrada de un segundo.⁷¹

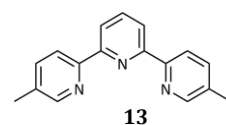
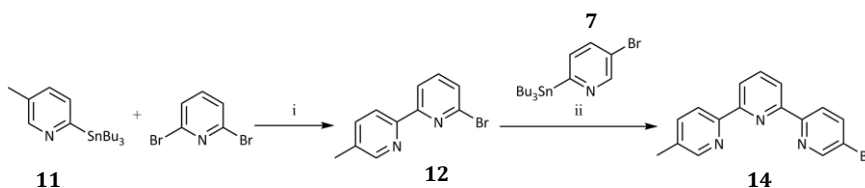
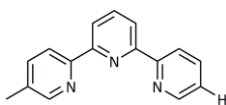
**5,5''-Dimetilterpiridina**

Figura 3.10

i). Tol. Pd(PPh₃)₄ refl. 65%.ii). Tol. Pd(PPh₃)₄ refl. 65%.

Una vez sintetizada la biperidina **12**, el siguiente paso era añadir una piridina adicional para obtener la terpiridina **14**. Nuevamente existía la posibilidad de usar una síntesis divergente en la que el bromo de la biperidina se sustituiría por un estannilo^{58,53,65,72} que acoplaría luego con la 2,5-dibromopiridina, u optar por una estrategia convergente en la que se haría reaccionar directamente **12** con una bromoestannilpiridina. Se optó la segunda opción acoplado bajo condiciones de Stille **7** con **12** (Figura



15

5-Metilterpiridina

3.10). El punto clave de esta reacción es la escasa reactividad del bromo en *meta* al nitrógeno del compuesto **7** en comparación con el bromo en *orto* de **12**.^{71,73,74} Así, el único producto aislado es **14**, no aislándose los productos resultantes del acoplamiento de **7** consigo mismo o con la bromoterpiridina **14**. Sin embargo se comprobó que para tiempos de reacción superiores a 24 horas **14** experimenta un proceso de reducción con pérdida de bromo para dar 5-metilterpiridina (**15**).⁵⁵

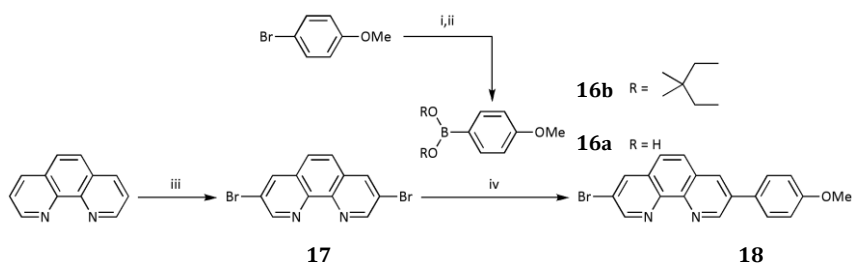
3.3

Síntesis de la estación basada en una unidad de fenantrolina y de los anillos

En la actualidad uno de los métodos más habituales para la introducción de sustituyentes en las posiciones 3 y 8 de la fenantrolina consiste en hacer reaccionar 1,10-fenantrolina comercial con Br₂ en presencia de piridina y S₂Cl₂ para obtener 3,8-dibromofentrolina (**17**).⁵² La bromofenantrolina **18**^{75,76} se preparó al hacer reaccionar bajo condiciones de Suzuki **17** con ácido *p*-metoxifenilborónico comercial (**16a**) o bien su éster borónico **16b** (Figura 3.11). **16b** se sintetizó en dos pasos en escala de multigramos a partir de *p*-bromoanisol.⁷⁷⁻⁷⁹ En la reacción de acoplamiento que condujo a **18**, además del producto monosustituído con un solo grupo metoxifenilo, se obtuvieron también pequeñas cantidades del correspondiente producto disustituído.

Figura 3.11

- i). Mg, THF. B(OMe)₃.
 ii). neoH₂, *p*-TsOH, tol. refl.
 70%.
 iii). Py, S₂Cl₂, Br₂, *n*-BuCl
 90°C. 50%.
 iv). Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃ (ac.),
 tol. 110°C. 55%.



La difenilfenantrolina **19**,^{80,6} (necesaria para en la síntesis de los compuestos macrocíclicos utilizados como anillos) fue preparada mediante una doble adición nucleofílica de *p*-metoxifenillitio –generado *in situ* a baja temperatura a partir de *p*-bromoanisol y ^tBuLi– sobre las posiciones 2 y 9 de fenantrolina comercial. La tetrahydrofenilfenantrolina

resultante se rearomatizó con MnO_2 obteniéndose la difenilfenantrolina **19** con un 75% de rendimiento (Figura 3.12).

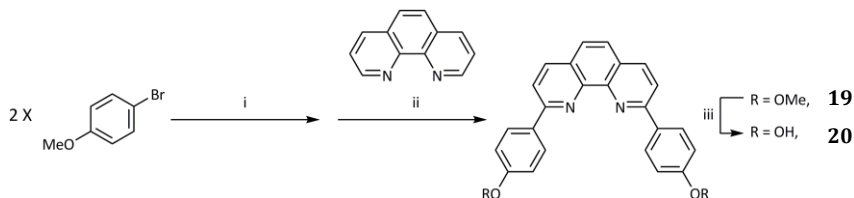


Figura 3.12

El éter fenilmetílico de **19**^{80,6} se rompió de forma cuantitativa para dar el correspondiente fenol mediante el uso de hidrobromuro de piridinio a 230°C (Figura 3.12).

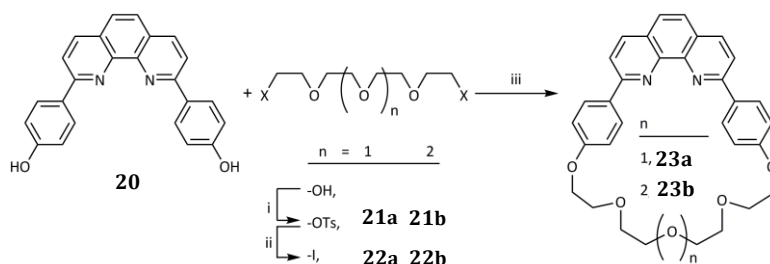
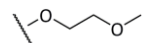


Figura 3.13

Los fenoles resultantes tras la rotura del correspondiente éter metílico son suficientemente reactivos y se comportan como buenos nucleófilos en presencia de bases relativamente débiles como el carbonato. Ejemplo de esta reactividad es la síntesis de los compuestos macrocíclicos **23a** y **23b** (Figura 3.13) en la que el difenol **20** se hizo reaccionar respectivamente con los derivados diyodados con rendimientos del 35%.^{80,6}

El sintón **25a** (Figura 3.14) es un intermedio sintético valioso, ya que el hidroxilo fenólico está protegido como fenil 2-metoxietoximetil éter (MEM éter). La rotura del enlace éter se puede llevar a cabo en condiciones más suaves,⁸¹ preferibles para sustratos más elaborados, que las requeridas para la rotura del metil fenil éter de **18**.

El fenol **24** se obtuvo usando idénticas condiciones a las usadas en la desprotección del difenol **20**. Es interesante notar sin embargo, que en el caso de **18**, al substituir el hidrobromuro de piridinio por el correspondiente hidroc্লuro, además de la bromohidroxifenilfenantrolina **24**, se obtuvo también el equivalente clorado. La síntesis de **24** también se llevó a cabo en DMF/ H_2O a 60°C usando etanosulfonato de sodio como nucleófilo. Aunque la reacción transcurre con rendimientos

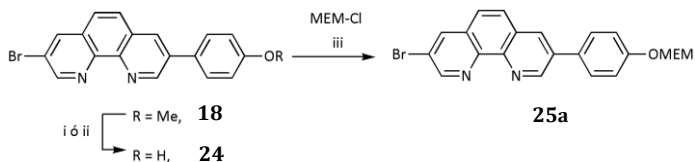


Estructura de un MEM-éter

ligeramente inferiores a los conseguidos en presencia de hidrobromuro de piridinio, estas condiciones son más convenientes para sustratos más elaborados. El fenol MEM protegido **25a** se al hacer reaccionar **24** con cloruro de 2-metoxietoximetilo (MEM-Cl) con un 65% de rendimiento

Figura 3.14

- i). Py·HBr. 225°C. 95%.
 ii). Et₃SnNa, DMF/H₂O. 75%.
 iii). K₂CO₃, DMF 70°C.
25a 65%.

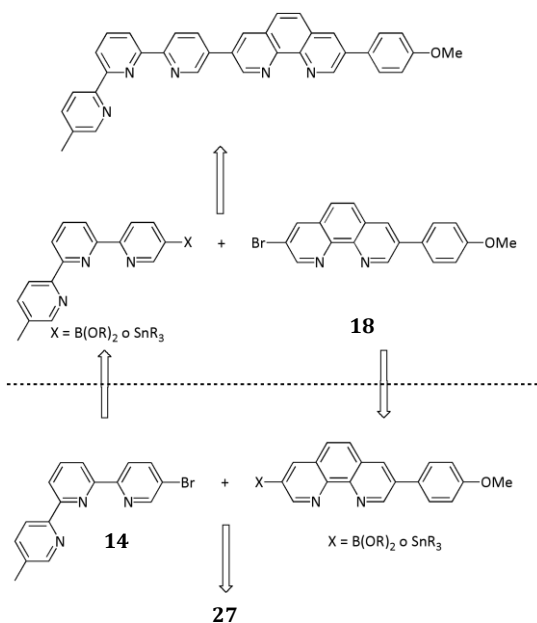


3.4

Síntesis de un ligando heteroditópico que incorpora unidades de 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina directamente enlazadas

Figura 3.15

Diferentes posibilidades para la obtención del fragmento lineal en función de la estación que se funcionalice con un sustituyente organometálico



Una vez llegados a este punto, el siguiente paso debía consistir en el acoplamiento de las estaciones basadas en unidades de fenantrolina y terpiridina, nuevamente mediante reacción de acoplamiento cruzado catalizada por Pd. Para ello era necesario sintetizar un derivado de boro o estaño a partir de uno de los compuestos **14** o **18** para así poder acoplarlo en presencia de Pd con el fragmento restante, de acuerdo a las dos posibilidades mostradas en la Figura 3.13.

Síntesis de un ligando heteroditópico que incorpora unidades de 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina directamente enlazadas

Es interesante comentar aquí que aunque la introducción de un fenilo, mediante reacción de acoplamiento cruzado en el compuesto **18**, transcurre en condiciones relativamente suaves con rendimientos próximos al 60% de acuerdo a lo mostrado en la Figura 3.11. La sustitución del bromo restante, tanto por un boronato como por un estannato, resultó infructuosa bajo todas las condiciones ensayadas. Tanto las rutas clásicas basadas en el uso de Mg metálico, BuLi o ^tBuLi como agentes de intercambio halógeno metal seguidas de la adición de electrófilos como B(OMe)₃, iPrOBPin o Bu₃SnCl, como las de acoplamiento cruzado usando Pd(dppf)Cl₂ o Pd(PPh₃)₄ y KOAc o Na₂CO₃ en presencia de pin₂B₂, dieron lugar al producto de partida inalterado.

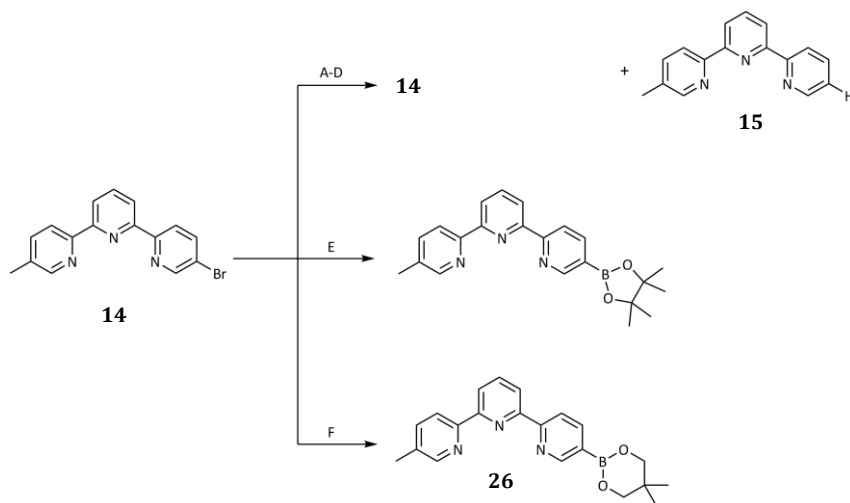


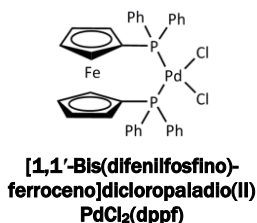
Figura 3.16

- A:** i). Mg, THF -78°C.
ii). B(OMe)₃.
- B:** i). BuLi, THF -78°C.
ii). B(OMe)₃.
- C:** i). BuLi, THF -78°C.
ii). Bu₃SnCl.
- D:** i). ⁱPrMgBr, THF Tamb.
ii). ⁱPrOBpin.
- E:** i). ^tBuLi, THF -78°C.
ii). ⁱPrOBpin.
- F:** Pd(dppf)Cl₂, KOAc, neo₂B₂, DMSO. 65%.

En el caso de la bromotermipiridina **14** con la intención de sustituir el bromo de la posición T5 por un estannilo o un boronato para luego acoplarlo con 3-bromofenantrolina (Figura 3.5) también se ensayaron algunas rutas clásicas en las que primero se producía un intercambio halógeno metal, generalmente a baja temperatura, seguido de la adición de un electrófilo, un borato o un estannato. No obstante, el empleo de Mg, ⁱPrMgBr o BuLi seguido de la adición de cloruro de tributilestaño o de un boronato adecuado, condujo en todos los casos, a mezclas en diferentes proporciones del producto resultante de la reducción, **15**, y de la bromotermipiridina de partida. Cuando se usó ^tBuLi e ⁱPrOBpin como electrófilo⁸² se pudo intercambiar bromo por boronato, obteniéndose el producto deseado acompañado de otras impurezas alifáticas que resultaron imposibles de eliminar tanto por cristalización como

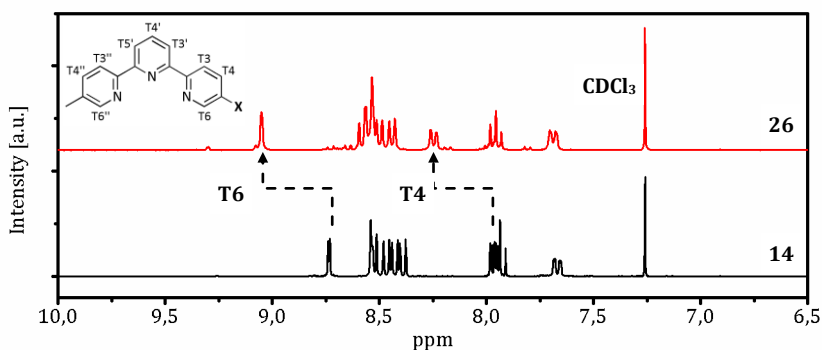
cromatográficamente. La tendencia de los ácidos piridilborónicos, y de sus correspondientes ésteres, a experimentar reacciones de deboronación es conocida,^{83,84} al igual que la dificultad que entraña la purificación cromatográfica de algunos de dichos compuestos.⁶³

Finalmente, **26** pudo sintetizarse bajo condiciones de Miyaura^{85,86} en presencia de neo_2B_2 y KOAc, usando $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ como catalizador. **26** se aisló de la mezcla de reacción, como un sólido blanco, por recristalización a partir $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 9:1 con un 65% de rendimiento.



En la Figura 3.17 se observan los espectros ^1H NMR de los compuestos **14** y **26**. Como es de esperar, ambos espectros son muy similares aunque se pueden observar cambios significativos en los desplazamiento químicos de los protones T4 y T6, los espectros de RMN de **14** y **26** son muy similares. Especialmente interesante es el protón T6 que queda desapantallado por la presencia del boronato en T5 y se desplaza desde 8.74 ppm a 9.01 ppm. Este desplazamiento es característico de las todas las 5-boronilterpiridinas descritas en esta memoria.

Figura 3.17
Espectro de ^1H RMN de la zona aromática de los compuestos **14** y **26**



Se intentó entonces el acoplamiento entre el boronato derivado de la terpiridina **26** y la bromofenantrolina **18** en presencia de $\text{tol.}/\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 bajo las mismas condiciones utilizadas en la síntesis de la bromofenantrolina **18** a partir de la dibromofenantrolina **17** (Figura 3.11). Una de las reacciones secundarias importantes fue la protodesboronación de la unidad de terpiridina. Finalmente la síntesis del ligando que incorpora una unidad de fenantrolina y otra de terpiridina directamente enlazadas (**27**) se llevó a cabo en $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ a 70° usando K_2CO_3 como base y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador (Figura 3.18). Tras 16h el crudo de reacción estaba formado por una mezcla de ligando **27**, algo de fenantrolina de partida, terpiridina protodesboronada y otro producto

Síntesis de un ligando heteroditópico que incorpora unidades de 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina directamente enlazadas

minoritario difícil de identificar. Aunque la presencia de **27** se pudo seguir cómodamente por cromatografía de capa fina, pues es fluorescente y revela amarillo bajo vapores de HCl, la purificación de **27** se mostró problemática. De hecho, no fue posible la separación cromatográfica del ligando **27**, usando alúmina o sílica gel y diferentes mezclas de disolventes como eluyentes. Finalmente, aprovechando la baja solubilidad de **27** en DMF, mucho más si está protonado, se separó del crudo de reacción por filtración, lavándose luego el sólido resultante con una disolución acuosa diluida de HCl –pues todos los productos de partida son solubles en HCl (ac)–, aislándose **27** con un 60% de rendimiento como un sólido blanco.

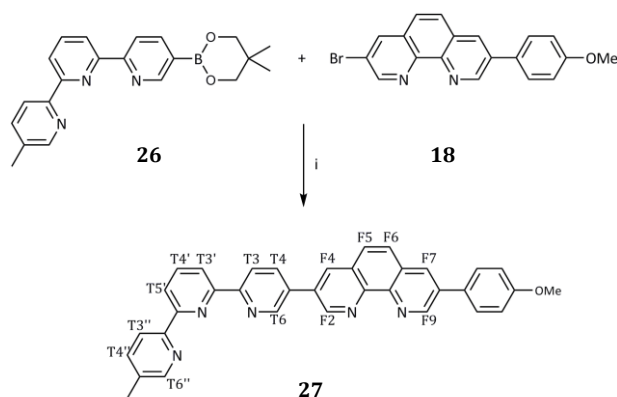


Figura 3.18

i). Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, DMF/H₂O, 70°C. 60%.

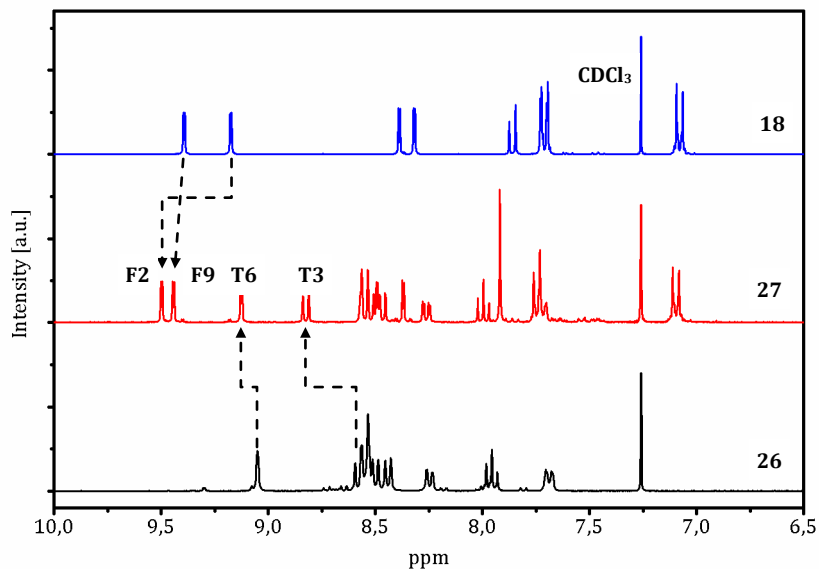


Figura 3.19

Espectro de ¹H RMN de la zona aromático de los compuestos **18**, **27** y **26**

Como se observa en la Figura 3.19, el espectro de RMN de **27** es esencialmente suma del los de **26** y **18**. Sin embargo, los picos asignados a

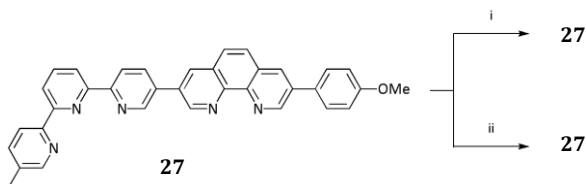
los protones T3 y F2 están más desapantallados. El protón F2 es característico de las unidades de 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina directamente unidas por sus posiciones T5 y F3.

Es importante resaltar que el ligando **27** es una oligopiridina lineal y relativamente rígida que incorpora varios sitios de coordinación. Este tipo de compuestos son módulos esenciales de la química supramolecular y de coordinación. Como se mostrará en el Capítulo 2 estos sistemas resultan especialmente útiles en la construcción de hélices moleculares, rejillas o complejos luminiscentes.

Llegados aquí, el siguiente paso para la obtención de un rotaxano basado en unidades de fenantrolina y terpiridina directamente enlazadas sería continuar la funcionalización de **27**, ya sea sobre el p-metoxifenilo unido a la unidad de fenantrolina, o por el metilo unido a la terpiridina.

Los metilos bencílicos son grupos reactivos debido a la labilidad del enlace C-H bajo condiciones tanto de ruptura homolítica como heterolítica. La acidez del metilbenceno a causa de la estabilización del anión resultante, por resonancia con el anillo bencénico, es lo bastante alta como para reaccionar con bases suficientemente fuertes. Por motivos similares, dicha posición es susceptible de sufrir reacciones de halogenación radicalaria, lo que conduce a halometilbencenos capaces de participar en reacciones S_N1 y S_N2 .

Figura 3.20
i). A: LDA, THF. B: E^+ .
ii). NBS o Br_2 , hv.



Para tratar de alargar el fragmento lineal **27** por el extremo de la terpiridina se trató dicho ligando con LDA en THF a baja temperatura. Se añadió luego un electrófilo(E^+) a la mezcla, recuperándose siempre **27** inalterado. Varios intentos de bromación radicalaria utilizando tanto NBS o Br_2 como agentes de bromación resultaron también infructuosos (Figura 3.20). Vista la imposibilidad de alargar la cadena se decidió adoptar una estrategia alternativa en la que los toques se introducirían directamente sobre la unidad de terpiridina antes de proceder al acoplamiento entre los fragmentos de terpiridina y fenantrolina.

3.5

La estación basada en una unidad de terpiridina revisada

Como hemos dicho anteriormente los metilos bencílicos son reactivos tanto frente a la desprotonación como a las reacciones radicalarias. En los siguientes párrafos aplicaremos dicha reactividad con el objetivo de incorporar un grupo voluminoso sobre el metilo de la posición T5" de la terpiridina, que pueda ejercer de tope en el perseguido rotaxano final.

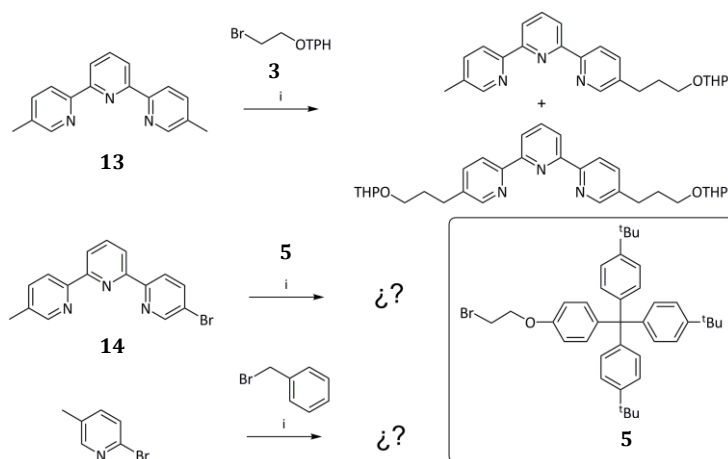


Figura 3.21

i). LDA, THF -78°C.

Es bien conocido que la dimetilterpiridina **13** reacciona con 2-bromoetanol protegido como tetrahidropiranyl éter (**3**) en presencia de LDA en THF a -78°C para dar mezclas del producto monosustituido y disustituido con rendimientos en torno al 45% dependiendo del número de equivalentes de LDA usados (Figura 3.21).²⁸ No obstante, cuando aplicamos dichas condiciones a la bromoterpiridina **14**, usando el grupo voluminoso **5** como electrófilo, lo que se obtiene es gran cantidad de **5** sin reaccionar, acompañado de algo de bromoterpiridina **14** de partida, 5-diisopropilamin-5"-terpiridina (véase figura al margen) y una mezcla de productos difíciles de identificar (Figura 3.21). Para descartar la posibilidad de que este comportamiento estuviera motivado por una baja reactividad de **5**, se usaron las mismas condiciones de reacción pero usando 2-bromo-5-metilpiridina (**10**) y **5** o bromuro de bencilo como electrófilos. De nuevo se aisló una mezcla de diversos productos entre los que no se pudo identificar la presencia del producto de alquilación deseado (Figura 3.21). Esta diferencia entre la reactividad de **13** y **14** parece claramente asociada a la presencia del átomo de bromo. Se puede explicar, en parte, por la tendencia de las halopiridinas a sufrir



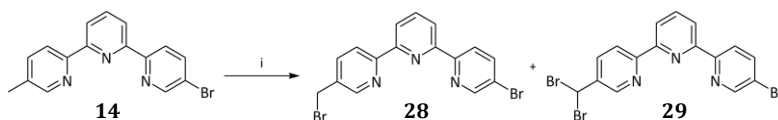
sustituciones nucleofílicas. En este caso, estos ataques proceden de la propia LDA a pesar de ser una base bastante impedida.

Descartada la rotura heterolítica como método de ataque sobre el metilo en posición T5" se decidió probar con la rotura homolítica del enlace C-H usando condiciones de bromación radicalaria para obtener una halometil terpiridina que se haría reaccionar en una segunda etapa con un grupo voluminoso adecuadamente funcionalizado.

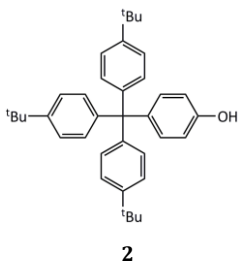
Los métodos más habituales para la síntesis de haluros de bencilo son la desoxibromación de alcoholes bencílicos y la bromación radicalaria de la posición bencílica. Aunque la alternativa en dos pasos propuesta por Fraser,⁸⁷ mediante reacción de (trimetilsilil)metilpiridinas en presencia de una fuente de bromo e iones fluoruro, parecía atractiva, la abundancia de trabajos en los que se usan condiciones clásicas de bromación,^{68,88-91} nos hicieron decantarnos por la bromación radicalaria. Ésta sigue siendo la ruta más suave y corta hacia las halometilpiridinas, a pesar de la desventaja que supone la formación concomitante de productos polibromados y las dificultades asociadas a su purificación.

Figura 3.22

i). NBS, tol. refl. 35%.



De esta forma se hizo reaccionar **14** con NBS en benceno a reflujo^{89,92} mientras se irradiaba la mezcla con una lámpara incandescente. Se obtuvo casi exclusivamente una mezcla de producto monobromado **28** y dibromado **29** en una proporción 3:1 según se pudo calcular a partir de las integrales de las señales de RMN a 7'96 ppm (CHBr₂) y 4'56 ppm (CH₂Br), con un rendimiento total en torno al 95%. Aunque en la literatura aparece descrita la separación cromatográfica del producto monobromado,^{68,88} en nuestro caso éste quedaba retenido en la columna. Finalmente pudo separarse mediante sucesivas recrystalizaciones a partir de CH₂Cl₂/ⁱPr₂O con rendimientos en torno al 35%.



El siguiente paso consistía en la introducción del grupo voluminosos **2** mediante reacción de sustitución nucleofílica. Con la intención de poder estudiar en etapas futuras la influencia de la cercanía de los topes a las estaciones, en este caso a la estación basada en terpiridina, se sintetizaron los compuestos **30** y **32** (Figura 3.23). Estos compuestos se diferencian entre sí por la presencia de un grupo etoxilo adicional en **32**. Para ello, **28**

La estación basada en una unidad de terpiridina revisada

se hizo reaccionar con los grupos voluminosos **2** ó **4** en THF usando como bases K_2CO_3 o NaH, respectivamente. Se obtuvo **30** con un rendimiento del 55% y **32** con un 65%. Cuando se llevaron a cabo las mismas reacciones pero utilizando mezclas de **28** y **29** sin separar se obtuvo un rendimiento semejante en el caso de **30**, pero para **32** el rendimiento de la reacción disminuyó considerablemente, posiblemente debido a la elevada acidez del hidrógeno bencílico del producto gem-dibromado **29** que reprotonaría **4** y evitaría el ataque sobre **28**.

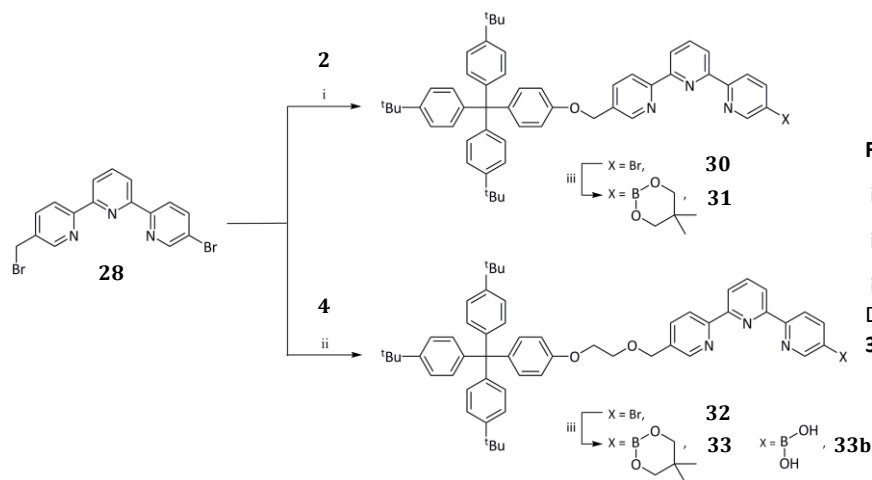


Figura 3.23

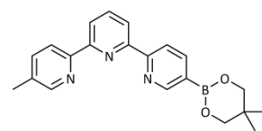
i). K_2CO_3 , DMF 70°C. 55%.

ii). NaH, THF refl. 65%

iii). KOAc, Pd(dppf)Cl₂, DMSO 70°C.**31** 49%, **33** 65% (sin aislar)

Una vez incorporados los topes a las unidades de terpiridina bromada, se hicieron reaccionar **30** y **32** bajo condiciones de Miyaura (DMSO, KOAc, Pd(dppf)Cl₂) para obtener los correspondiente derivados de boro **31** y **33**, que serían acoplados en la siguiente etapa a la unidad de fenantrolina.

En el caso del derivado de cadena corta **30** la reacción, a pesar de que requirió tiempos de reacción mayores, transcurrió sin demasiadas dificultades y se obtuvo **31** con un 55% de rendimiento. **31** debido a la complejación por parte de la terpiridina de trazas de hierro provenientes de la descomposición del catalizador, se aisló como un sólido de color rojizo-rosáceo. Dicha coloración en contraste a lo que ocurría con **26**, fue imposible eliminar tras la correspondiente recristalización de $CH_2Cl_2:EtOH$. A pesar de ello, el producto era espectroscópicamente puro por RMN y pudo ser usado en la siguiente etapa sin necesidad de ningún tratamiento adicional. Sin embargo, en el caso de **32** siempre se recuperaba el derivado boronado **33**, con un rendimiento en torno al 65%, acompañado de una cantidad variable, pero siempre apreciable de

**26****5-(Neopentil glicolatoborol)-5''-metilterpiridina**

producto de partida, que no fue posible separar por recristalización. La purificación cromatográfica, como ya ocurriera con boronilterpiridina **26**, fue imposible. El producto quedaba retenido en las columnas tanto de sílice como de alúmina. En algunas ocasiones lograron separarse producto de partida no reaccionado, el producto resultante de la protodesboronación y el correspondiente ácido borónico **33b**, todos ellos con muy bajo rendimiento.

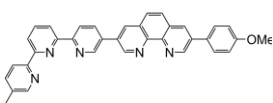
Ante la imposibilidad de obtener el neopentil éster **33** puro mediante reacción de Miyaura, se ensayó, como ya se hiciera con **14**, la obtención del pinacol ester del ácido borónico **33b** mediante el uso ^tBuLi e ⁱPrOBpin. No obstante la reacción dio lugar a una mezcla de productos imposibles de identificar.

Una vez incorporados los grupos voluminosos a la unidad de terpiridina, en el siguiente apartado se estudiaron las reacciones de acoplamiento entre el fragmento de bromofenantrolina **18** y los derivados boronados **31** y **33**. Así mismo se comentarán los problemas derivados de la introducción de los grupos voluminosos sobre el metilo en T5.

3.6

Síntesis revisada de un fragmento lineal que incorpora unidades de fenantrolina y terpiridina directamente unidas y un grupo voluminosos en un extremo

En un primer paso se hizo reaccionar la boronilterpiridina **31** con la metoxifenilfenantrolina **18**, usando las mismas condiciones utilizadas en la síntesis del fragmento lineal **27** (DMF, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄). La reacción transcurrió con un rendimiento del 62% tras la purificación por cristalización. Se probó también a hacer reaccionar bajo las mismas condiciones mezclas sin separar de la boronilterpiridina **33** y la bromoterpiridina **32** y la cantidad necesaria de la bromofenantrolina **18**, pero en este caso, la reacción sólo condujo a una mezcla de productos resultante del homoacoplamiento entre **33** y **32**, el acoplamiento entre **33** y **18** y cantidades apreciables de los productos de partida y el producto resultante de la protodesboronación de **33**, que fueron imposibles de separar de forma apropiada.



27

Síntesis revisada de un fragmento lineal que incorpora unidades de fenantrolina y terpiridina directamente unidas y un grupo voluminosos en un extremo

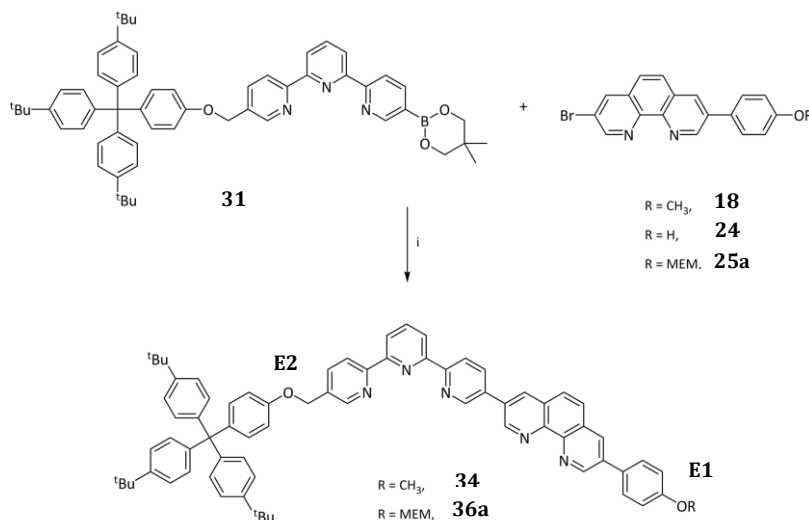


Figura 3.24

i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 ,
 DMF/ H_2O , 70°C .
34 62%, **36a** 14%.

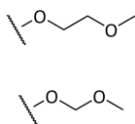
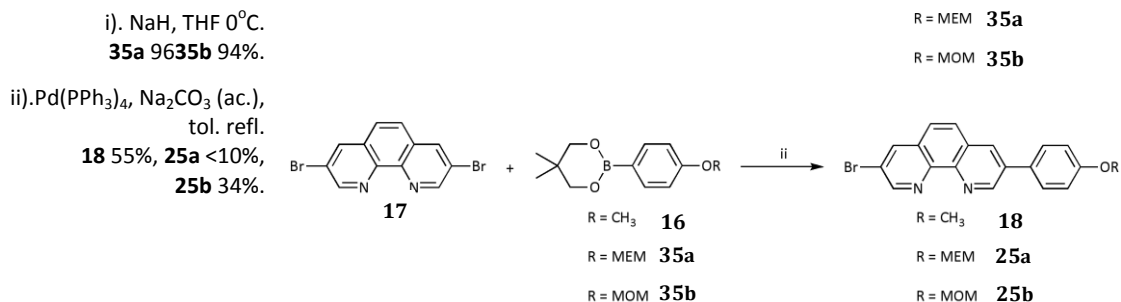
Una vez obtenido el ligando **34**, que incorporaba una terpiridina, una fenantrolina y un tope unido a la terpiridina, el siguiente paso consistía en desproteger el hidroxilo fenólico (E1) para poder funcionalizarlo, tras el enhebrado del anillo. Así, la introducción de un tope en dicha posición permitiría estudiar el sistema en disolución, y la introducción de un grupo disulfuro permitiría depositarlo sobre superficie de oro. Así pues, en un segundo paso se trató **34** con EtSNa en DMF para romper el metil fenil éter. Sin embargo, estas condiciones resultaron ser demasiado agresivas y además de romper el éter E1 se rompió también el éter E2 (véase Figura 3.24) poniéndose de nuevo de manifiesto, la gran reactividad de las posiciones bencílicas frente al ataque de nucleófilos como el EtSNa.

Como alternativa a la desmetilación del grupo éter después de formado el enlace entre las unidades de fenantrolina y terpiridina, el paso lógico parecía romper dicho enlace antes del llevar a cabo el acoplamiento. Se ensayó en primer lugar el acoplamiento entre hidroxifenilfenantrolina **24** y boriliterpiridina **31** (Figura 3.24). Sin embargo, de nuevo el resultado no fue el esperado, recuperándose **24** pero no **31**. Esto fue debido probablemente a la presencia en las condiciones de reacción ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , DMF) de un fenóxido capaz de actuar como nucleófilo y dar lugar a procesos de deboronación e hidrólisis de los éteres bencílicos, ya habituales para el lector atento. Por ello se optó por sustituir el metoxilo por un grupo más lábil. El metoxietoximetilo (MEM) parecía una buena elección:⁸¹ es específico de fenoles, confiere solubilidad en disolventes orgánicos y es fácil de romper bajo condiciones no nucleofílicas. Se

sustituyó pues el metoxilo en **18** por el grupo MEM y se hizo reaccionar **25a** con **31** bajo condiciones de Suzuki. Aunque esta vez sí que se aisló el producto resultante del acoplamiento **36a**, el rendimiento de la reacción estimado a partir del espectro de RMN del crudo de reacción fue menor al 15%, rendimiento muy alejado de los obtenidos en este tipo de acoplamientos para los ligandos **27** y **34**.

El hecho de que hubiéramos tenido serias dificultades en la síntesis del derivado de boro **33** que incorporaba una terpiridina y un tope con una cadena de etilenglicol, mientras que la misma reacción en el caso de **31** parecía funcionar relativamente bien, unido al hecho de que claramente la presencia del grupo MEM afectaba negativamente al rendimiento de la reacción de acoplamiento, nos hizo preguntarnos si la presencia de cadenas de etilenglicol afectaba de forma negativa a las reacciones de acoplamiento cruzado. Planteamos un experimento sencillo (Figura 3.25): probamos a acoplar la dibromofenantrolina **17** con varios esteres borónicos en los que el oxígeno fenólico estuviera sustituido por diferentes grupos.

Figura 3.25



Estructura de un MEM-éter
(arriba) y un MOM-éter
(abajo)

Para ello, en un primera etapa pinacol éster del ácido p-hidroxifenil borónico comercial se hizo reaccionar con MEM-Cl y MOM-Cl en presencia de NaH y THF a 0°C, obteniéndose el derivado MEM protegido **35a** con un 96% de rendimiento y el **35b** con un 94%. En un segundo paso **16**, **35a** y **35b** se hicieron reaccionar con dibromofenantrolina **17** bajo condiciones de Suzuki. Obteniéndose rendimientos muy dispares en función del éster borónico utilizado: CH₃ **16** 55%, MEM **25a** <10% y MOM **25b** 34% (Figura 3.14). Si al hecho de que el rendimiento de reacción para **25a** sea anormalmente bajo si lo comparamos con el de **16** y **35b**, y que **17** se

recupere prácticamente inalterado le añadimos la imposibilidad de sintetizar satisfactoriamente **33**, todo parece indicar que, efectivamente, las cadenas de etilenglicol interfieren de alguna manera en las reacciones catalizadas por paladio utilizadas en este trabajo.

Una inspección de la literatura no nos permitió encontrar ningún motivo aparente para este comportamiento. Una búsqueda^k en la base de datos SciFinder™ sobre reacciones en las que se llevaban a cabo acoplamientos cruzados en presencia de grupos MEM resultó un poco más reveladora: sólo apareció una entrada⁹³ en la que se describía una reacción de Stille sobre soporte sólido. La misma búsqueda pero sustituyendo el grupo MEM por el grupo MOM dio lugar a más de 100 referencias. Esto podría apuntar hacia un comportamiento general sobre el que habitualmente no se hace hincapié. Tal vez debido a algún tipo de efecto complejante por parte de las cadenas de etilenglicol. Una cosa sí que parece clara: el grupo MEM es mucho más impopular que el MOM en las reacciones de acoplamiento cruzado.

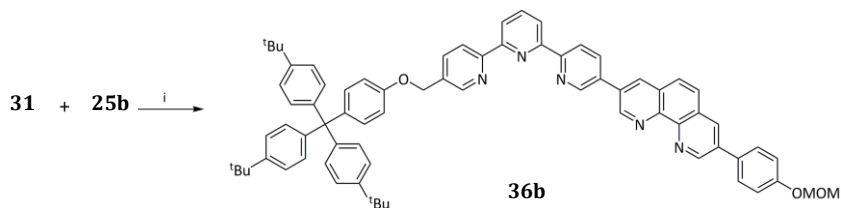


Figura 3.26

i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, DMF/H₂O, 70°C. 45%.

Finalmente, como cabía esperar, pudimos obtener el producto de acoplamiento **36b** con un rendimiento del 45% tras la reacción entre la boronilterpiridina **31** y la bromohidroxifenilfenantrolina protegida como MOM éter **25b** en DMF, en presencia de Pd(PPh₃)₄ y K₂CO₃. Este producto pudo ser satisfactoriamente purificado mediante recristalización (Figura 3.26).

La rotura de los MOM-éteres no requiere de condiciones nucleofílicas,⁸¹ por lo que debería ser posible la hidrólisis del MOM-éter **36b**, sin afectar al éter que sirve de unión entre el grupo voluminosos y la unidad de terpiridina. Llegado este punto, se debería en una primera etapa enhebrar el fragmento lineal resultante de la rotura del MOM-éter a través de alguno de los anillos **23a** ó **23b** en presencia de Cu(I), y cerrar el

^k Búsqueda hecha en junio de 2008.

sistema por el extremo de la fenantrolina mediante la introducción de un segundo grupo voluminoso.^{50,94}

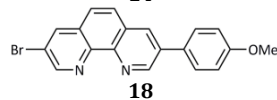
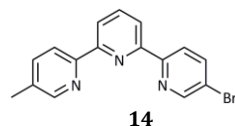
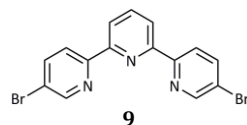
Llegados a este punto y cuando parecía que las cosas iban por funcionar como se esperaba, se había acabado mi tiempo: era la hora de empezar a redactar estas líneas. Tal vez yo había perdido esta pequeña batalla particular, pero en esto ya no estoy solo, la batalla no ha acabado y seguro que Julia seguirá trabajando para que al final las cosas acaben por salir. Estoy convencido de ello

4

Conclusiones / Conclusions

Una de las conclusiones más directas que se pueden extraer de estos resultados, es evidentemente que el objetivo principal que se planteó al inicio del capítulo no se ha cumplido. La síntesis del nuevo rotaxano ha estado, en mi opinión plagada de una serie de dificultades que se han podido ir solventando de manera más o menos eficiente sobre la marcha, pero que en una sucesión de acontecimientos salpicados de un poco de mala suerte y de lo que yo definiría como un “*efecto mariposa*¹ químico” han retrasado enormemente el trabajo.

El primer paso fue dominar las reacciones de acoplamiento cruzado que, aunque ahora funcionan sin demasiados contratiempos, mis primeros cuadernos de laboratorio recuerdan que no siempre fue así, y aun a veces se comportan de forma caprichosa. Por otro lado, cuando ha habido varias opciones, todas *a priori* igual de buenas, generalmente hemos elegido la que luego se ha mostrado como menos ventajosa. Por ejemplo, se empezó tratando de sintetizar **9** sin que la cosa llegara a funcionar, en un caso porque no conseguimos reproducir los trabajos descritos en la literatura y de forma más general, porque **los halógenos en meta a los nitrógenos de la piridina, no son lo suficientemente reactivos** cuando participan en **reacciones de Stille**. Hubo que optar por la síntesis de **14**.



Una vez sintetizada la terpiridina asimétrica **14**, hubo que acoplar las unidades de terpiridina **14** y fenantrolina **18**. Con este objetivo, primero tratamos de introducir un boronilo o un estannato sobre la estación de fenantrolina **16**, fallando todos nuestros intentos y probando que **los halógenos en las posiciones 3 y 8 de la fenantrolina son sumamente inertes frente a las reacciones de intercambio halógeno-metal**, pese a ser capaces de participar en reacciones de acoplamiento cruzado. Hubo

¹ El efecto mariposa es un concepto que hace referencia la noción de sensibilidad a las condiciones iniciales dentro del marco de la teoría del caos. Su nombre proviene de un antiguo proverbio chino: “el aleteo de las alas de una mariposa se puede sentir al otro lado del mundo”. La idea es que, dadas unas condiciones iniciales de un determinado sistema natural, la más mínima variación en ellas puede provocar que el sistema evolucione en formas totalmente diferentes.

que trabajar sobre la bromoterpiridina **14** mucho más cara sintéticamente. Por otro lado, pequeñas variaciones sobre la estructura de alguna de las partes que integran la molécula desencadenaron cambios en el comportamiento del sistema en partes mucho más alejadas. Por ejemplo, la **desprotonación de bromometilpiridina 14** con LDA **no fue efectiva**, si se compara con **13**, no funcionó como se esperaba **debido a la presencia del bromo** en la posición T5. Hubo que recurrir entonces a la bromación radicalaria, con lo que se introducía un éter en **posición bencílica** en **30** que no entraba en nuestros planes iniciales.

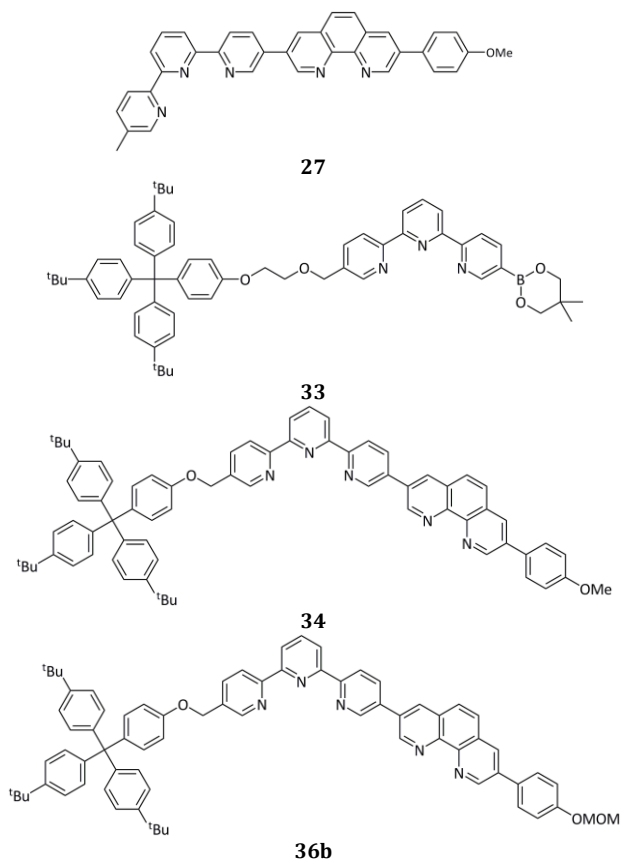


Figura 4.1

Alguno de los ligandos clave aparecidos a lo largo de esta memoria

Dicha posición demostró ser **demasiado reactiva frente a las condiciones nucleofílicas o fuertemente ácidas utilizadas para la rotura de los metil fenil éteres** en **34**. Para tratar de evitar este contratiempo, por un lado y pensando en estudiar la influencia de la distancia entre los topos y las estaciones del fragmento lineal, se sustituyó el tope de cadena corta por uno de cadena larga, menos reactivo bajo las condiciones de sustitución nucleofílica. Por otro lado se sustituyeron los

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

metil fenil éteres por MEM fenil éteres. Ambas modificaciones resultaron a la larga contraproducentes. Sorprendentemente las **cadena de etilenglicol** presentes en los MEM-éteres y en el tope de cadena larga parecen **inhibir** las **reacciones de acoplamiento cruzado**. Tuvimos que sustituir el MEM por un MOM y todo pareció mejorar, llegando satisfactoriamente a sintetizar el ligando clave **36b**, que incorpora una unidad de terpiridina, una unidad de fenantrolina y un grupo voluminoso en el extremo de la terpiridina. En el extremo de la fenantrolina el ligando posee un grupo fenol protegido mediante un MOM-éter. Este grupo se puede romper fácilmente en condiciones suaves que no afecten al éter bencílico y debería conducir en breve a un rotaxano completo.

A pesar de que he puesto todo mi empeño en ello, no hemos podido alcanzar por el momento el objetivo principal en el tiempo previsto, y es que las reacciones a veces salen y a veces no. Se ha acabado mi tiempo, pero no se ha perdido, varias cosas son indudablemente positivas en este proceso: el conocimiento que hemos adquirido sobre el sistema en estudio es amplio y en principio hace posible introducir, siempre sobre el papel, cualquier tipo de modificación posterior necesaria para mejorar el sistema o ampliar el abanico de posibilidades para su aplicación y estudio. Casi todas las reacciones funcionan con rendimientos superiores al 50%, incluso en aquellas que participan productos asimétricos, fenantrolinas o terpiridinas, que han sido sintetizadas usando las modernas reacciones de acoplamiento cruzado. Se ha sintetizado un fragmento lineal en que se incorporan una unidad de terpiridina y otra de fenantrolina directamente enlazadas, aunque no se ha integrado totalmente dentro de un rotaxano, todos los fragmentos necesarios han sido sintetizados: topes, anillos y estaciones, sólo resta su ensamblaje. La síntesis de todos los fragmentos presentados está bastante optimizada, incluso la de algún fragmento más del que no he hablado en este trabajo.

Despite we have been unable to completely finish the synthesis of a rotaxane bearing a tpy and a phen stations directly connected one to each other, some remarkable advances have been done: in principle all the necessary fragments needed to complete the rotaxane have been successfully synthesized with yields higher than 50%, even those were asymmetric products are involved. These facts should allow us to ensemble all the componets in a short period of time, obtaining in this way the complete

system. We have also gained a deep knowledge of the system, this fact that will allow us to introduce variations, if necessary, in the system in order to improve its mechanical performance or deposit it over surfaces of interest.

5

Perspectivas y trabajo futuro

Evidentemente, lo más inmediato es acabar un rotaxano en el que las unidades de fenantrolina y terpiridina estén directamente enlazadas. El siguiente paso sería su caracterización utilizando RMN, MS, UV y CV. Posteriormente bastará con aplicar los conocimientos adquiridos en la deposición y organización de otros sistemas moleculares (Capítulo 3 y trabajo anterior³⁵) para deponer y estudiar el sistema sobre superficies. El problema del tipo de síntesis planteada, es que si alguna reacción falla, falla en principio para todos los sistemas. Espero sin embargo, es más soy optimista en cuanto a pensar que, superadas las dificultades, será fácil sintetizar toda una familia de sistemas sobre la que se podrá estudiar, por ejemplo, la influencia que tiene la proximidad de los grupos voluminosos a las estaciones sobre el funcionamiento del rotaxano en disolución, y la influencia de la geometría de las estaciones. Debe ser posible la adaptación del sistema para su deposición sobre varias superficies.

The first thing that should be done is to complete the synthesis of the whole system. This will allow us to test the performance of the rotaxane in solution. In a second step the information extracted from solution studies would be applied, if necessary, for the improvement of system performance. The influence of the proximity of the stoppers and lineal fragment geometry is currently in progress. Necessary modifications of the system would be done for its deposition over surfaces becomes possible.

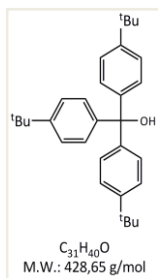
6

Experimental Section

MATERIALS AND GENERAL PROCEDURES: A lamp equipped with two incandescent bulbs (General Electric, 220 V, 100 W) was used during benzylic bromination reactions. Absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-2501PC spectrophotometer.

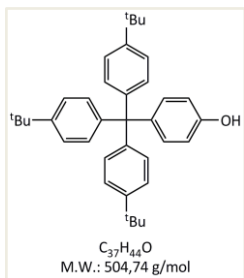
SYNTHESIS: All the solvent and reagents were of analytical grade purity, commercially available and were used without further purification, except for NBS, which was recrystallized from water and dried under vacuum prior to use. Et₂O, THF and toluene were distilled from Na/benzophenone when necessary. CH₂Cl₂ and CH₃CN were distilled from CaCl₂ when required while DMSO and DMF were dried over 4Å molecular sieves. Argon N5 atmosphere and overnight oven-dried material were used when required.

Tris(<i>p</i>-<i>tert</i>-butylphenyl)methanol⁴⁹	(1)
--	-----



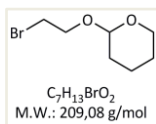
A solution of *p*-*tert*-butylbenzoate (3.3 g, 17.2 mmol) in dry THF (10 mL) was added dropwise over *p*-*tert*-butylphenylmagnesium bromide (37.5 mmol, freshly prepared from 1-bromo-4-*tert*-butylbenzene and magnesium turnings in refluxing THF) and the mixture was refluxed under argon overnight. Then it was cooled to room temperature and neutralized with 10% HCl. The mixture was filtered, extracted with hexane, washed with water and dried over Na₂SO₄. Solvent was removed and the solid was crystallized from hexane to yield **1** as a white solid (5.62 g, 76%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 6H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 6H), 2.73 (br.s, 1H), 1.31 (s, 27 H).

Tris(p-tert-butylphenyl)(4-hidroxyphenyl)methane⁴⁹**(2)**

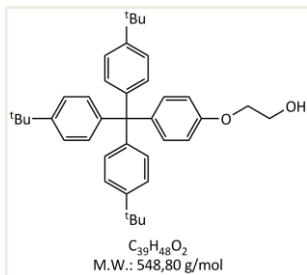
Tris(p-tert-butylphenyl)methanol (20.0 g, 46.6 mmol) was dissolved in acetyl chloride (70 mL), and the reaction mixture was heated at reflux for 24 h. The reaction mixture was then cooled, and the excess acetyl chloride was removed under reduce pressure. Phenol (48.2 g, 512 mmol) was added to the resulting light cream yellow solid and let to react for 20 h at 100°C. Upon addition of phenol the solution turned dark red colored, but this color disappeared in about 2-3 h, and the dirty dark yellow viscous liquid solidified. The reaction mixture was cooled, and the solid was washed with hot and then cold water (3x100 mL) to remove phenol. The solid was then treated with warm 1% sodium hydroxide solution to remove traces of phenol, washed again with water (2x50 mL), and 2M HCl (2x50 mL) and washed again with water (2x50 mL). The resulting solid was recrystallized from ethanol to yield the pure product as a white solid (20.0 g, 85%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.23 (d, *J*= 8.6 Hz, 6H), 7.07 (d, *J*= 8.6 Hz, 6H), 7.05 (d, *J*= 8.9, 2H), 6.69 (d, *J*= 8.9, 2H), 1.30 (s, 27H).

2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran**(3)**

3,4-Dihydro-2H-pyran (7.1 g, 84.0 mmol) and pTsOH·H₂O (0.76 g, 4.0 mmol) were added at 0°C over 2-bromoethanol (10.0 g, 80.0 mmol) in a round-bottom flask equipped with a CaCl₂ trap. The mixture was reacted at room temperature for 3h. Et₂O was added (150 mL) and the organic phase washed with 10% aqueous NaOH (3x40 mL) and with water (40 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄ and the solvent eliminated using rotatory evaporation. The resulting dark oil was purified by column chromatography (silica gel, hexane:AcOEt) to yield the pure product as a colourless oil (14.5 g, 87%).

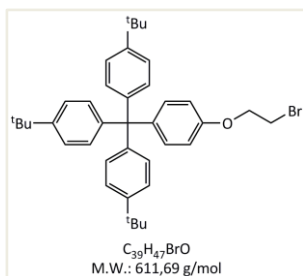
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.64 (t, *J*= 3.4 1H), 4.01 (dt, *J*= 11.3 and 6.2 Hz, 1H), 3.89 (ddd, *J*= 11.4, 8.0 and 3.4 Hz, 1H), 3.77 (dt, *J*= 11.2 and 6.3 Hz, 1H), 3.61-3.38 (m, 3H), 1.92-1.46 (m, 6H).

2-Hydroxyethyl *p*-[tris(*p*-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl ether**(4)**

A mixture of tris(*p*-*tert*-butylphenyl)-(4-hydroxyphenyl)methane (**2**) (5.05 g, 10.0 mmol), THP-protected 2-bromoethanol (**3**) (0.23 g, 11.2 mmol) and K_2CO_3 (4.15 g, 20.0 mmol) in DMF (400 mL) was stirred under Ar at 65 °C for 18 h. DMF was evaporated, EtOH (400 mL) and conc. HCl (4.5 mL) were added

to the residue and the mixture refluxed under Ar for 20 h. Solvent was rotatory evaporated and the resulting solid taken in CH_2Cl_2 , washed with brine (4x40 mL) and dried over Na_2SO_4 . Evaporation of the solvent followed by column chromatography on silica gel (hexane:ether) led to the corresponding alcohol as a white solid (4.5 g, 75%).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 7.10 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 6.79 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.07 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 2.03 (br.s, 1H), 1.30 (s, 27H).

2-Bromoxyethyl *p*-[tris(*p*-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl ether**(5)**

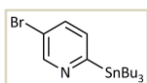
A solution of MsCl (9.52 g, 4 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (10 mL) was added dropwise under Ar atmosphere over a 0°C cooled mixture of 2-hydroxyethyl *p*-[tris(*p*-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl ether (**4**), Et_3N (1.67 g, 12 mmol) and anhydrous CH_2Cl_2 (10 mL). Once the addition was

finished the reaction mixture was stirred for 4 h at 0°C and at room temperature for further 12 h. The organic layer was dried over Na_2SO_4 and the solvent evaporated under reduced pressure. Acetone (100 mL) and LiBr (1.39 g, 16 mmol) were added to the resulting solid and the white suspension was refluxed for 2 h. The insoluble solid was removed by filtration and copiously washed with CH_2Cl_2 . Combined organic layers were rotatory evaporated and the solid chromatographed over alumina using hexane/ CH_2Cl_2 as eluent. (White solid, 4.9 g, 75 %)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.24 (d, J = 8.5 Hz, 6H), 7.11 (d, J = 8.8, 2H), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 6H), 6.78 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.27 (t, J = 6.31 Hz, 2H), 3.63 (t, J = 6.30 Hz, 2H), 1.31 (s, 27H).

5-Bromo-2-tributylstannylpyridine⁵⁹

(7)



2,5-Dibromopyridine (4.0 g, 16.5 mmol) was dissolved in anhydrous toluene (200 mL) under argon atmosphere and the solution cooled to -78°C . BuLi was added dropwise (7.9 mL, 2.5 M in hexane, 19.8 mmol). After stirring for further 2h at -78°C Bu_3SnCl (5.4 mL, 19.0 mmol) was added dropwise and the solution was then allowed to warm to room temperature over night. After adding water (150 ml) at 0°C , the organic phase was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (4x40 mL). The combined organic fractions were dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated in vacuo. The resulting oil was purified by column chromatography over alumina using hexane:ether as eluent to afford the pure product as a colourless oil with 85% yield (6.3 g).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 Hz): δ 8.81 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 7.9 and 2.4 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 1.61-1.49 (m, 6H), 1.32 (sext, J = 7.25, 6H), 1.11 (t, J = 8.1 Hz, 6H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 9H).

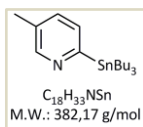
2-Bromo-5-methylpyridine^{69,70}

(10)



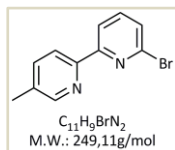
2-Amino-5-methylpyridine (12.8 g, 118 mmol) was dissolved in 48% hydrobromic acid (130 mL) in a round bottom flask connected to a gas trap filled with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and NaOH. The mixture was cooled at -20°C . Bromine (20 mL, 390 mmol) was then slowly added with vigorous stirring. Then a solution of sodium nitrite (24.5 g, 354 mmol) in water (40 mL) was added dropwise and the mixture was kept at -10°C for 30 min. Concentrated NaOH solution was added until the mixture turned yellow. The mixture was allowed to warm to room temperature and was further stirred for 1 h. The insoluble precipitate was filtered off and washed thoroughly with water. The resulting solid was dissolved in Et_2O (100mL) dried with Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure to yield the pure product as a white solid (29.7 g, 85 %).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.20 (s, 1H), 7.36 (s, 2H), 2.29 (s, 3H).

2-Tributylstannyl-5-methylpyridine⁶⁸**(11)**

2-Bromo-5-methylpyridine (**10**) (5.3 g, 30.2 mmol) was dissolved in anhydrous THF (50 mL) and the solution cooled to -78°C . BuLi was added dropwise (12.9 mL, 2.5 M in hexane, 32.3 mmol). After stirring for further 1.5 h at -78°C Bu_3SnCl (12.0 mL, 42.5 mmol) was added dropwise and the solution was then allowed to warm to room temperature overnight. After adding water (150 mL) the aqueous layer was extracted with Et_2O (4x40 mL). The combined organic fractions were dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated in vacuo. The resulting oil was purified by column chromatography over alumina using hexane:ether as eluent to afford the pure product as a colourless oil with 80% yield (8.9 g).

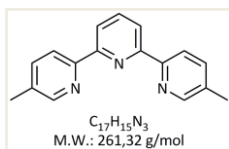
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.58 (s, 1H), 7.32-7.30 (m, , 2H), 2.28 (s, 3H), 1.61-1.49 (m, 6H), 1.32 (sext, $J= 7.3$ Hz, 6H), 1.10 (t, $J= 8.1$ Hz, 6H), 0.87 (t, $J= 7.3$ Hz, 9H).

6'-Bromo-5-methyl-2,2'-bipyridine**(12)**

5-Methyl-2-tributylstannylpyridine (**11**) (4.0 g, 10.5 mmol), 2,5-dibromopyridine (3.8 g, 15.7 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.54 g, 0.47 mmol) were dissolved in toluene (100 mL). The solution was degassed and then refluxed under Ar at 120°C for 2 days. The insoluble precipitate formed was separated from the warm mixture by filtration. The solvent was evaporated; the resulting solid was dissolved in 2.5 M HCl (100 mL). The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (4x25 mL) and the organic layers re-extracted with 2.5 M HCl (4x30 mL). Combined aqueous phases were basified with conc. NH_3 at 0°C until the apparition of a white precipitate. The solid was filtered and if necessary purified by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$) to yield the pure product as a white solid (1.7 g, 65%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.48 (d, $J= 2.0$ Hz, 1H), 8.33 (dd, $J= 7.8$ and 0.8 Hz, 1H), 8.29 (d, $J= 8.1$ Hz, 1H), 7.64 (t, $J= 7.8$ Hz, 1H), 7.61 (dd, $J= 8.1$ and 2.0 Hz, 1H), 7.45 (dd, $J= 7.8$ and 0.8 Hz, 1H), 2.93 (s, 3H).

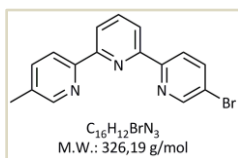
5,5''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine (13) was obtained as a minor by-product:



1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.51 (s, 2H), 8.50 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8,1 2H).

5-Bromo-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine

(14)

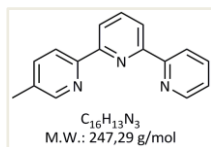


6'-Bromo-5-methyl-2,2'-bipyridine (**12**) (1.87 g, 7.5 mmol), 5-bromo-2-tributylstannylpyridine (**7**) (3.52 g, 7.88 mmol) and $Pd[(PPh_3)_4]$ (0.52 g, 0.45 mmol) were dissolved in toluene (200 mL). The solution was degassed and then refluxed under Ar at 120°C for 1 day. The insoluble precipitate formed was separated from the warm mixture by filtration. The solvent was evaporated using rotatory evaporation; the resulting solid was dissolved in 2.5 M HCl (100 mL). The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (4x25 mL) and the organic layers re-extracted with 2.5 M HCl (4x30 mL). The aqueous phase was basified with conc. NH_3 at 0°C until the apparition of a white precipitate. The solid was filtered and if necessary purified by column chromatography (Silica gel, CH_2Cl_2 :MeOH) to yield **14** as a white solid (1.59 g, 65%).

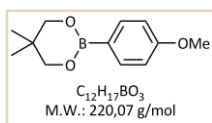
1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.73 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.53 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.43 (dd, J = 7.8 and 0.9 Hz, 1H), 8.39 (dd, J = 7.8 and 0.9 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 8.5 and 2.3 Hz, 1H), 7.94 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.66 (dd, J = 8.1 and 2.3 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H).

HRMS(EI): Calcd. for $C_{16}H_{12}N_3Br$ 325.021; found 325.023.

5-Methyl-2,2':6',2''-terpyridine (15) was obtained as a minor by-product:



1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.71-8.67 (m, 1H), 8.61 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.50 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.41 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.93 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 8.3 and 1.8 Hz, 1H), 7.31 (ddd, J = 7.5, 4.8 and 1.1 Hz), 2.40 (s, 3H).

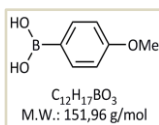
4-Methoxyphenyl neopentyl boronic ester⁷⁷⁻⁷⁹**(16b)**

A solution of 4-bromoanisole (9.3 g, 50.0 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was slowly added to a suspension of Mg turnings (1.34 g, 55.0 mmol) in THF (5 mL) under Ar atmosphere while the mixture was heated using a hot air gun to initialize the Grignard reaction. Generally the addition was concluded in 1h. The mixture was refluxed for another hour, cooled to room temperature and then added dropwise using a double tipped needle over a -78°C cooled solution of $B(\text{OMe})_3$ (8.8 g, 85.0 mmol) in anhydrous THF (40 mL). The mixture was allowed to reach room temperature overnight and THF was then evaporated under reduced pressure.

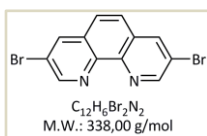
Neopentylglycol (8.4 g, 60.0 mmol), p-TsOH·H₂O (0.24 g, 1.25 mmol) and toluene (350 mL) were added to the resulting solid and the mixture was refluxed for 20h. The insoluble solid was separated by filtration and washed with further toluene. Solvent was removed from the combined toluene fractions under rotatory evaporation, Et₂O (200 mL) was added and the resulting solution was washed with water (4x50 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄, the solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid column chromatographed over silica using hexane:CH₂Cl₂ as eluent to yield pure product as a white solid in 70% yield. (7.70 g)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.75 (s, 4H), 1.02 (s, 6H).

4-Methoxyphenylboronic acid (16a) can be isolated as a reaction by-product:



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.12 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H).

3,8-Dibromo-1,10-phenanthroline⁵²**(17)**

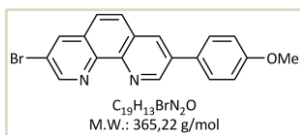
Pyridine (7.9 g, 100 mmol), S₂Cl₂ (13.5 g, 100 mmol), 1,10-phenanthroline (5.5 g, 30.4 mmol) and n-BuCl (220 mL) were placed under Ar into a two-necked round bottom flask equipped with a

Na₂S₂O₃/NaOH gass trap, and heated at 90°C overnight. The mixture was cooled to room temperature and the supernatant solvent was separated. CHCl₃ (200 mL) and 10% NaOH (200 mL) were added to the remaining solid. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted with CHCl₃ (4x50 mL). Combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and solvent was rotatory evaporated. The resulting solid was column chromatographed through silica gel using CH₂Cl₂:MeOH as eluent. **17** was obtained as white solid. (5.4 g, 50%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.19 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 8.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H).

3-Bromo-8-(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline⁷⁶

(18)



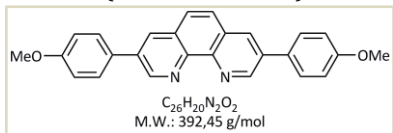
A solution containing 3,8-dibromo-phenanthroline (**17**) (2.0 g, 5.9 mmol), 4-methoxyphenyl neopentyl boronic ester (**16**) (1.17 g, 5.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.34 g, 0.30 mmol) and toluene (100 mL) was added to a degassed 2M Na₂CO₃ aqueous solution (30 mL). The resulting emulsion was degassed again and refluxed at 120°C for 24 h under Ar. Then 100 mL of water were added. The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with CHCl₃ (4x 40 mL). The combined organic extracts were washed once again with water. They were then dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure to afford the crude product which was chromatographed on silica column using CH₂Cl₂:AcOEt as eluent. Starting materials eluted first from the column followed by the desired monosubstituted product and finally the disubstituted one. (White solid. 1.07 g, 55%).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.39 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H) 9.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.32 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.74-7.67 (m, 3H), 7.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H).

HRMS(EI): Calcd. for C₁₉H₁₃BrN₂O 364.010; found 364.010.

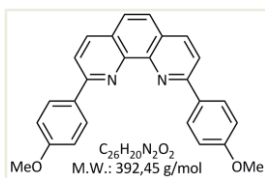
3,8-Bis(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline was isolated as a by-product (white solid).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 9.43 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.87 (s, 2H), 7.74 (d, J = 8.72 Hz, 4H), 7.09 (d, J = 8.72 Hz, 4H), 3.90 (s, 6H).



2,9-Bis(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline⁶

(19)



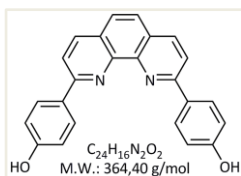
1.5M $t\text{BuLi}$ solution in pentane (100 mL, 150 mmol) was added dropwise under Ar to a -78°C cooled solution under Ar containing p-bromoanisole (14.0 g, 75 mmol) and THF (50 mL). After 2h the solution was allowed to

reach 5°C and was transferred using a double-tipped needle to a flask containing anhydrous 1,10-phenanthroline (4.51 g, 35 mmol) and anhydrous toluene (100 mL) under Ar at room temperature. Temperature was kept below 25°C during the addition. The resulting dark-red mixture was stirred at room-temperature under Ar for further 20h. The reaction was quenched adding cool water (200 mL), the toluene layer was separated and the aqueous layer extracted with CH_2Cl_2 (4x50 mL). Combined organic layers were rearomatized by the successive addition of small portions of activated MnO_2 (65.2 g, 750.0 mmol) under vigorous magnetic stirring over a period of 3h. The mixture was dried over MgSO_4 , solid was separated by filtration using a sintered glass and thoroughly washed with CH_2Cl_2 . Combined organic layers were rotatory evaporated and the resulting solid was chromatographically purified in a silica column using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ as an eluent. (White solid. 7.4 g, 75%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.44 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 8.24 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.12 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 3.91 (s, 6H)

2,9-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline⁶

(20)

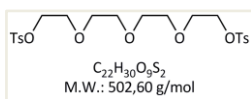


2,9-Bis(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**19**) (1.2 g, 3.0 mmol) and pyridine hydrobromide (10 g) were heated at 225°C for 4 h. The mixture was partially cooled down and water was added (40 mL), and the resulting suspension was kept at -4°C overnight. The the solid was filtered off and

washed thoroughly with cold water. The solid was then suspended in a 3:1 EtOH/H₂O mixture (320 mL) and pH was adjusted to *ca.* 7.3 by the addition of diluted NaOH. Hot water was then added to the suspension and mixture was allowed to reach room temperature. Solid was removed by filtration and washed with water to yield the pure product as a red solid with 90% yield. (0.98 g, 2.7 mmol).

¹H NMR (MeOD-d₄, 300 MHz): δ 8.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.96 (s, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H).

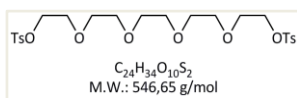
Tetraethylene glycol ditosylate	(21a)
--	--------------



A 4M aqueous NaOH solution (6 mL) was added over a 0°C solution containing tetraethyleneglycol (1.5 g, 8.0 mmol) and THF (6 mL) while keeping the temperature below 10°C. A solution of TsCl (3.0 g, 16.0 mmol) in THF (6 mL) was added dropwise while maintaining the mixture temperature below 5°C. Reaction was continued for further 2h and the mixture was poured over cool water (40 mL), THF was rotatory evaporated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (4x15 mL). Combined organic layers were then washed with brine (2x15 mL) and finally once again with water. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and solvent rotatory evaporated, the resulting oil was then chromatographically purified over silica gel using CH₂Cl₂/MeOH as eluent. (Colourless oil. 3.2 g, 80%).

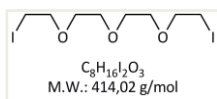
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 4.14 (t, *J* = 4.6 Hz, 4H), 3.66 (t, *J* = 4.6 Hz, 4H), 3.57 (br.s, 8H), 2.44 (s, 6H).

Pentathyleneglycol ditosylate	(21b)
--------------------------------------	--------------



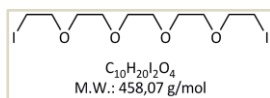
21b was synthesized using the same procedure as for **21a** from pentaethylene glycol (1.9 g, 8.0 mmol). (Colourless oil. 3.4 g, 79%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 4.15 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.68 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.60 (s, 4H), 3.58 (s, 8H), 2.44 (s, 6H).

1,11-Diiodo-3,6,9-trioxaundecane**(22a)**

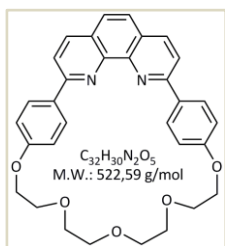
NaI (1.8 g, 12.0 mmol) was added under Ar atmosphere to a solution at 0°C containing tetraethyleneglycol ditosylate (**21a**) (1.5 g, 3.0 mmol) and acetone (30 mL). The mixture was refluxed for 3h and another portion of NaI (0.9 g, 6.0 mmol) was added. The suspension was heated at reflux overnight. Then acetone was removed under rotatory evaporation and Et₂O was added (80 mL). The organic layer was washed with H₂O (20 mL) and 3% aqueous Na₂S₂O₃ (2x20 mL) and once again with H₂O. The organic phase was dried over Na₂SO₃ and the solvent evaporated under reduced pressure to obtain the desired pure product as pale yellow oil with 95% yield. (1.2 g).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.75 (t, *J*= 6.9 Hz, 4H), 3.66 (s, 8H), 3.26 (t, *J*= 6.9 Hz, 4H).

1,14-Diiodo-3,6,9,12-tetraoxatetradecane**(22b)**

22b was synthesized using the same procedure as for **22a** from pentathylene glycol ditosylate (**21b**) (1.6 g, 3.0 mmol). (Pale yellow oil. 1.3 g, 96%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.75 (t, *J*= 6.9 Hz, 4H), 3.66 (br.s, 12H), 3.26 (t, *J*= 6.9 Hz, 4H).

Macrocycle 23a⁶**(23a)**

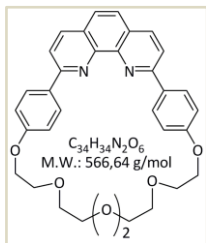
A deaerated solution of 2,9-bis(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**20**) (1.1 g, 2.9 mmol) and 1,11-diiodo-3,6,9-trioxaundecane (**22a**) (1.32 g, 3.2 mmol) in anhydrous DMF (400 mL) was added dropwise under Ar to a suspension containing CsCO₃ (2.81 g, 8.6 mmol) and anhydrous DMF (100 mL) at 60°C, during a period of time ranging between 12 and 24 h. After finishing the addition the mixture was stirred at 60°C for further 24 h. The warm solution was filtered and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The solid was taken up in H₂O (120 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (4x30 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and solvent was evaporated under reduced pressure. Finally the residue was

chromatographically purified on silica gel column using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ as eluent to yield **23a** as a pale yellow oil (0.56 g, 35%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.45 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.29 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 4.43 (t, J = 4.8, 4H), 3.81 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 3.71 (br.s, 8H).

Macrocycle **23b**⁶

(**23b**)

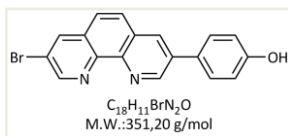


23b was synthesized using the same procedure as for **23a**, using 2,9-bis(*p*-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**20**) (1.1 g, 2.9 mmol), 1,14-diiodo-3,6,9,12-tetraoxatetradecane (**22b**) (1.4 g, 3.2 mmol) and CsCO_3 (2.81 g, 8.6 mmol). (Pale yellow solid. 0.56 g, 35%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.40 (d, J =8.8 Hz, 4H), 8.30 (d, J =8.4 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.19 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 4.35 (t, J = 5.3 Hz, 4H), 3.86 (t, J = 5.3 Hz, 4H), 3.81-3.63 (m, 12H).

3-Bromo-8-(*p*-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline

(**24**)



Route A: 3-Bromo-8-(*p*-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**18**) (1.2 g, 3.0 mmol) and pyridine hydrobromide (10 g) were heated at 225°C for 4 h. The mixture was partially cooled down and water was added (40 mL). The resulting suspension was kept at -4°C overnight. The solid was filtered off and washed thoroughly with water. The filtrate was then suspended in water (40 mL) and 3 eq. of aqueous NaOH were added dropwise. The suspension was magnetically stirred for a few minutes and the solid filtered, washed with a phosphate pH = 7 buffer solution (0.1 M, 50 mL) and again with water. The resulting solid was washed with Et_2O and dried under vacuum overnight to yield the pure product in quantitative yield as a green solid. (1.00 g, 95%).

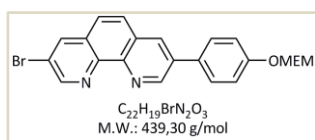
Route B: 3-Bromo-8-(*p*-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**18**) (1.2 g, 3.0 mmol) and anhydrous DMF (15 mL) were placed under Ar. 5 equivalents of EtSNa were added in small portions and the mixture heated at 110°C for 18h. Then the mixture was cooled down to 60°C, water (20 mL) was added and the reaction was kept at 60°C for further 20

EXPERIMENTAL SECTION

min. DMF was rotatory evaporated. Phosphate pH = 7 buffer solution (0,1 M, 35 mL) was added and the resulting solid was filtered and washed with water, then was washed with Et₂O and dried under vacuum overnight to yield pure **24** as a pale green solid (0.63 g, 60%).

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 9.85 (br.s, 1H), 9.38 (s, 1H), 9.16 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H).

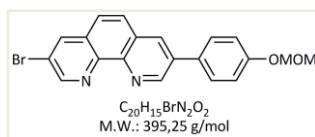
MEM-protected 3-bromo-8-(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline	(25a)
--	--------------



3-Bromo-8-(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**24**) (0.17 g, 0.50 mmol), K₂CO₃ (0.69 g, 5 mmol) and anhydrous DMF (10 mL) were heated under argon at 70°C and MEM-Cl (0.099 g, 0.80 mmol) was then added to the warm mixture. After 16 h, DMF was rotatory evaporated, CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with H₂O. Evaporation of the solvent led to a solid which was purified through a short silica column using CH₂Cl₂:MeOH as eluent. (White solid. 0.14 g, 65%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 9.39 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 9.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.35 (s, 2H), 3.89-3.85 (m, 2H), 3.61-3.57 (m, 2H), 3.40 (s, 3H).

MOM-protected 3-bromo-8-(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline	(25b)
--	--------------



Route A: 3-Bromo-8-(p-hydroxyphenyl)1,10-phenanthroline (**24**) (0.17 g, 0.50 mmol), K₂CO₃ (0.69 g, 5 mmol) and anhydrous DMF (10 mL) were heated under argon at 70°C, MOM-Cl (0.088 g, 0.80 mmol) was then added to the mixture. After 16h, DMF was rotatoty evaporated, CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with H₂O. After the solvent was evaporated and the resulting solid was purified through a short silica column using CH₂Cl₂:MeOH as eluent. (White solid. 0.12 g, 63%).

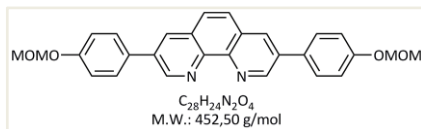
Route B: **25b** was synthesized following the same procedure as for **18** using 3,8-dibromophenanthroline (**17**) (1.3 g, 4.0 mmol), MOM-protected

p-hydroxyphenylboronic acid pinacol cyclic ester (**35b**) (0.95 g, 3.6 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.20 mmol), toluene (70 mL) and 2M aqueous Na₂CO₃ (20 mL). (White solid, 34%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.40 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 9.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.42 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.53 (s, 3H).

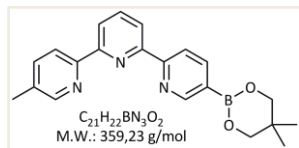
MOM-protected 3,8-bis(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline was isolated as a by-product.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.40 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 8.35 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 5.27 (s, 4H), 3.53 (s, 6H).



5-Neopentylglycolatoboryl-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine

(26)

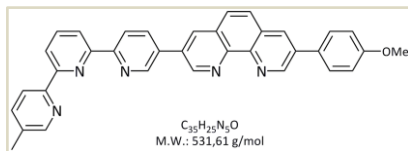


A degassed mixture of 5-Bromo-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine (**14**) (0.98 g, 3.0 mmol), bis(neopentyl glycolato)diboron (0.77 g, 3.3 mmol) and PdCl₂(dppf) (0.073 g, 0.09 mmol) in anhydrous DMSO (15 mL) was stirred for 5h at 80°C under Ar atmosphere. The insoluble precipitate was removed by filtration, CH₂Cl₂ was then added (100 mL) and the combined organic layers were extracted with H₂O (4x25 mL). Combined aqueous phases were washed once again with CH₂Cl₂ (1x30 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting red solid was recrystallized from EtOH/CH₂Cl₂ to yield **26** as a white solid (0.7g, 65%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.98 (s, 1H), 8.55-8.40 (m, 4H), 8.37 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.18 (dd, *J* = 7.9 and 1.4 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 8.1 and 1.9 Hz, 1H), 3.75 (s, 4H), 2.35 (s, 3H), 0.99 (s, 6H).

Ligand 27

(27)



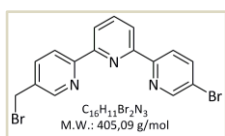
3-Bromo-8-(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**18**) (0.73 g, 2.0 mmol), 5-neopentylglycolatoboril-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine (**26**) (0.72 g, 2.0 mmol), Pd[(PPh)₃]₄ (0.18 g, 0.16 mmol), K₂CO₃ (2.76 g, 20.0 mmol), DMF (60 mL) and water (2 mL) were degassed and heated under Ar at 80°C for 18 h. The resulting solid was filtered and washed with 10 mL of a 8:2 DMF/CH₂Cl₂ mixture, and then with water (25 mL), 1.5 M HCl (50 mL), conc. NH₃ (50 mL) and water again (25 mL). The solid was dried *in vacuo* and used without further purification (White solid. 0.64 g, 60%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 9.50 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 9.44 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 9.12 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.52-8.47 (m, 2H), 8.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.26 (dd, *J* = 8.3 and 2.4 Hz, 1H), 7.99 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.92 (s, 2H), 7.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

HRMS(FAB): Calcd. for C₃₅H₂₅N₅O 531.206; found 531.205.

5-Bromo-5''-bromomethyl-2,2':6',2''-terpyridine

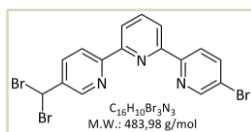
(28)



5-Bromo-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine (**14**) (0.65 g, 2.0 mmol), NBS (0.71 g, 4.0 mmol) and anhydrous benzene (50 mL) were refluxed for 30 min, and then irradiated at reflux for further 15 min using 2x100W (General Electric) bulbs. The solvent was removed under reduced pressure and CH₂Cl₂ (50 mL) added. The organic phase was washed with water (2x30 mL), 15% aqueous Na₂S₂O₃ (2x30 mL) and water (60 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄ and the solvent eliminated under rotary evaporation to yield a yellow solid consisting of a mixture of the monobromo derivative **28** and the corresponding gem-dibrominated analogue **29**. **28** could be isolated from the mixture as a white solid after recrystallization from ¹Pr₂O/CH₂Cl₂ with a 35% yield. (0.28 g).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.74 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.70 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 8.5 and 2.2 Hz, 1H), 7.96 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.89 (dd, J = 8.2 and 2.2 Hz, 1H), 4.56 (s, 2H).

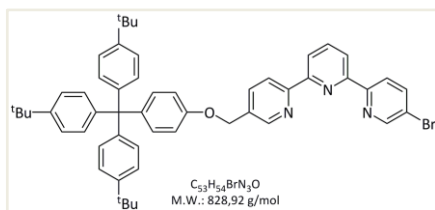
5-Bromo-5''-dibromomethyl-2,2':6',2''-terpyridine (29) was obtained as a by-product.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.79 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 8.74 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.62 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.44 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.12 (dd, J = 8.5 and 2.4 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 8.2 and 2.0 Hz, 1H), 7.96 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H).

Bromoterpyridine derivative 30

(30)



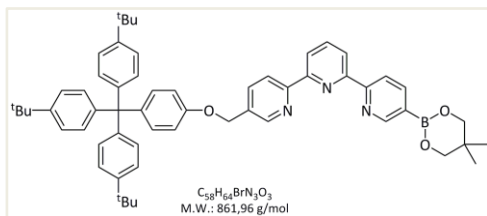
Tris(*p*-*tert*-butylphenyl)-(4-hydroxyphenyl)methane (**2**) (0.76 g, 1.5 mmol), 5-bromo-5''-bromomethyl-2,2':6',2''-terpyridine (**28**) (6.0 g, 1.48 mmol), anhydrous

K_2CO_3 (2.1 g, 15 mmol) and anhydrous DMF (40 mL) was heated at 80°C for 20 h. The warm mixture was filtered to remove excess of K_2CO_3 . Solvent was removed and the resulting solid was uptaken in CH_2Cl_2 (60 mL) and washed with water (4x15 mL). The organic layer was dried over Na_2SO_4 , solvent was removed and the resulting solid chromatographed over silica gel using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ as eluent. (White solid. 0.98 g, 55%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.81 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.75 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.62 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.51 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.03-7.95 (m, 3H), 7.24 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 5.15 (s, 2H), 1.30 (s, 27H).

Boronlterpyridine derivative 31

(31)



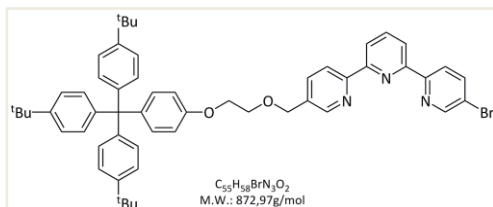
31 was synthesized following the same procedure as for **26**, by stirring for at 80°C 7 h under an Ar atmosphere a mixture of **30** (0.41 g,

0.49 mmol), bis(neopentylglycolato)diboron (0.12 g, 0.55 mmol), PdCl₂(dppf) (12.2 mg, 0.015 mmol) and anhydrous DMSO (10 mL). **31** was isolated as a pink solid. (0.21 g, 49%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.03 (d, *J*=1.7 Hz, 1H), 8.74 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.66 (d, *J*= 8.2 Hz, 1H), 8.57 (dd, *J*= 7.9 and 0.8 Hz, 1H), 8.50 (dd, *J*= 7.9 and 0.8 Hz, 1H), 8.45 (dd, *J*=7.9 and 0.8 Hz, 1H), 8.21 (dd, *J*=7.9 and 1.7 Hz, 1H), 7.96 (t, *J*= 7.9 Hz, 1H), 7.94 (dd, *J*= 8.2 and 1.7 Hz, Hz), 7.24 (d, *J*= 8.7 Hz, 6H), 7.11 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.08 (d, *J*= 8.6 Hz, 6H), 6.87 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 5.14 (s, 2H), 3.82 (s, 4H), 1.30 (s, 27H); 1.06 (s, 6H).

Bronoterpyridine derivative 32

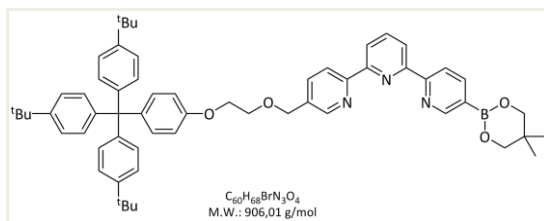
(32)



NaH (60 % dispersed in mineral oil, 100 mg, 2.5 mmol) was suspended in anhydrous THF (10 mL) and cooled to 0°C under an Ar

atmosphere. 2-Hydroxyethyl p-[tris(*p*-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl ether (**4**) (0.91 g, 1.67 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was added dropwise and the suspension was stirred at room temperature for 1 h and refluxed for another 1 h. The mixture was cooled to 0°C and 5-bromo-5''-bromomethyl-2,2':6',2''-terpyridine (**28**) (0.61 g, 1.50 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was added dropwise. The mixture was left to stand at room temperature for 1 h and then refluxed overnight. Heating was then removed and water was added (80 mL), THF was evaporated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (20x4 mL). The combined organic extracts were dried over Na₂SO₄, solvent was rotatory evaporated and the resulting crude column chromatographed (silica gel, CH₂Cl₂:AcOEt) to yield pure **32** product as a white solid (0.86 g, 65%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.73 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.45 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.41 (d, *J* = 7.9, 1H), 7.94 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.92 (dd, *J* = 8.6 and 2.3 Hz, 1H), 7.86 (dd, *J* = 8.1 and 1.8 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 6.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 4.18 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 3.89 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 1.30 (s, 27H).

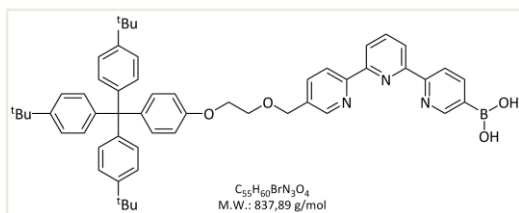
Boronylterpyridine derivative 33
(33)


A degassed mixture of bis(neopentylglycolato)diboron (0.12 g, 0.55 mmol), PdCl₂(dppf) (12.2 mg, 0.015 mmol) and anhydrous DMSO (10 mL) was heated at 80°C. A solution of **32** (0.44 g, 0.50 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (5 mL) was added dropwise from an addition funnel. When the addition was finished CH₂Cl₂ was distilled from the mixture that was heated for further 5h. The insoluble precipitate was removed by filtration, CH₂Cl₂ was then added (100 mL) and the combined organic layers were washed with H₂O (4x25 mL). The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (1x30 mL). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting red solid was recrystallized from EtOH/CH₂Cl₂ to yield **33** as a red solid (0.29 g, 65% from NMR spectrum).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.01 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.69 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.08 (dd, *J* = 8.2 and 2.2 Hz, 1H), 7.99 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 8.2 and 1.8 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 7.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 6.82 (d, *J* = 8.8 Hz), 4.75 (s, 2H), 4.19 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 3.90 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 3.52 (s, 4H) 1.30 (s, 27H), 0.92 (s, 6H).

EXPERIMENTAL SECTION

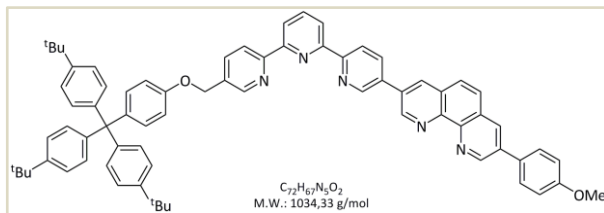
The corresponding boronic acid **33b** was obtained as a by-product.



1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.01 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.69 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 8.64 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.49 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J=8.2$ and 2.2 Hz, 1H), 7.99 (t, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.90 (dd, $J=8.2$ and 1.8 Hz, 1H), 7.23 (d, $J=8.5$ Hz, 6H), 7.12 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J=8.5$ Hz, 6H), 6.82 (d, $J=8.8$ Hz), 4.75 (s, 2H), 4.19 (t, $J=4.7$ Hz, 2H), 3.90 (t, $J=4.7$ Hz, 2H), 1.30 (s, 27H).

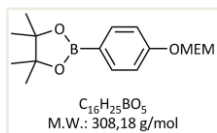
Ligand 34

(34)



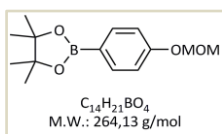
3-Bromo-8-(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**18**) (91 mg, 0.25 mmol), **31** (0.21 g, 0.25 mmol), $Pd[(PPh)_3]_4$ (23.1 mg, 0.020 mmol), K_2CO_3 (0.35 g, 2.5 mmol), DMF (10 mL) and water (0.5 mL) were degassed and heated at 80°C under Ar for 18h. The resulting solid was filtrated and washed with 10 mL of a 8:2 DMF/ CH_2Cl_2 mixture, then with water (15mL), 1.5 M HCl (15 mL), conc. NH_3 (15 mL) and water (25 mL). The solid was dried *in vacuo* and used without further purification. (White solid. 0.16 g, 62%).

1H NMR($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.50 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 9.44 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 9.13 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 8.81 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.57-8.45 (m, 5H), 8.37 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 8.26 (dd, $J=8.3$ and 1.7 Hz, 1H), 8.02 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.92 (s, 2H), 7.75 (d, $J=8.6$, 2H), 7.24 (d, $J=8.6$, 6H), 7.17-7.03 (m, 8H), 5.15 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 1.30 (s, 27H).

**MEM-protected
(p-hydroxyphenyl)boronic acid pinacol cyclic ester****(35a)**

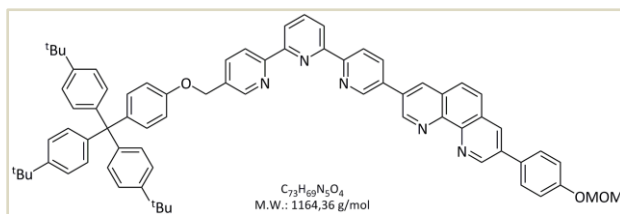
MEM-Cl (0.42 g, 3.4 mmol) was added dropwise with a syringe to a 0°C solution containing 4-hydroxyphenyl acid pinacol ester (0.50 g, 2.3 mmol), NaH 60% in mineral oil (0.12 g, 2.9 mmol) and anhydrous THF (5 mL). The mixture was stirred at room temperature for 2 h. Water (40 mL) was added and the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 (4x10 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent eliminated under reduced pressure to yield the pure product as a brown oil. (0.68 g, 96%).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.29 (s, 2H), 3.80 (t, J = 3.6 Hz, 2H), 3.54 (t, J = 3.6 Hz, 2H), 3.36 (s, 3H), 1.32 (s, 12H).

**MOM-protected
(p-hydroxyphenyl) boronic acid pinacol cyclic ester****(35b)**

35b was synthesized using the same procedure as for **35a** from MOM-Cl (0.28 g, 3.41 mmol) and 4-hydroxyphenyl boronic acid pinacol ester (Brown oil. 0.57 g, 94%).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.4, 2H), 5.20 (s, 2H), 3.45 (s, 3H), 1.33 (s, 12H).

Ligand 36**(36b)**

36 was synthesized following the same procedure as for **34**, by stirring for 18 h under an Ar atmosphere at 80°C a mixture of **31** (0.21 g, 0.25 mmol), **25b** (0.10 g, 0.25 mmol), $Pd[(PPh)_3]_4$ (23.1 mg, 0.20 mmol), K_2CO_3 (0.35 g, 2.5 mmol), DMF (10 mL) and water (0.5 mL). **36** was isolated as white solid. (0.10 g, 45%).

EXPERIMENTAL SECTION

¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ 9.50 (d, *J*= 2.1 Hz, 1H), 9.44 (d, *J*= 2.1 Hz, 1H), 9.13 (d, *J*= 1.7 Hz, 1H), 8.81 (d, *J*= 8.3 Hz, 1H), 8.57-8.45 (m, 5H), 8.37 (d, *J*= 2.1 Hz, 1H), 8.26 (dd, *J*= 8.3 and 1.7 Hz, 1H), 8.02 (d, *J*= 7.8 Hz, 1H), 7.97 (d, *J*= 7.8 Hz, 1H), 7.92 (s, 2H), 7.75 (d, *J*= 8.6, 2H), 7.24 (d, *J*= 8.6, 6H), 7.17-7.03 (m, 8H), 5.15 (s, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.53 (s, 3H), 1.30 (s, 27H).

Bibliografía

1. Wasserman, E. *The Preparattion of a Interlocking Rings: A Catenane*; **J. Am. Chem. Soc.** 82 (1960) 4433.
2. Harrison, I. T.; Harrison, S. *Synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain*; **J. Am. Chem. Soc.** 89 (1967) 5723.
3. Agam, G.; Graiver, D.; Zilkha, A. *Studies on Formation of Topological Isomers by Statistical-Methods*; **J. Am. Chem. Soc.** 98 (1976) 5206.
4. Agam, G.; Zilkha, A. *Synthesis of a Catenane by a Statistical Double-Stage Method*; **J. Am. Chem. Soc.** 98 (1976) 5214.
5. Schill, G.; Lüttringhaus, A. *Preparation of Catena Compounds by Directed Synthesis*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 3 (1964) 546.
6. Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands, the Catenands - Preparation and Characterization of the Prototypical Bis-30 Membered Ring-System*; **Tetrahedron** 46 (1990) 503.
7. Coronado, E.; Gaviña, P.; Tatay, S. *Synthetic Strategies for the Construction of Threaded and Interlocked Molecules*; **Curr. Org. Synth.** (In Press).
8. Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Vicent, C.; Williams, D. J. *A [2]Catenane Made to Order*; **Angew. Chem., Int. Ed. Eng.** 28 (1989) 1396.
9. Ashton, P. R.; Grognoz, M.; Slawin, A. M. Z.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *The Template-Directed Synthesis of a [2]Rotaxane*; **Tetrahedron Lett.** 32 (1991) 6235.
10. Allwood, B. L.; Shahriarizavareh, H.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Complexation of Paraquat and Diquat by a Bismetaphenylene-32-Crown-10 Derivative*; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1987) 1058.
11. Allwood, B. L.; Spencer, N.; Shahriarizavareh, H.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Complexation of Diquat by a Bisparaphenylene-34-Crown-10 Derivative*; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1987) 1061.
12. Allwood, B. L.; Spencer, N.; Shahriarizavareh, H.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Complexation of Paraquat by a Bisparaphenylene-34-Crown-10 Derivative*; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1987) 1064.
13. Nygaard, S.; Laursen, Bo W.; Hansen, Thomas S.; Bond, Andrew D.; Flood, Amar H.; Jeppesen, Jan O. *Preparation of Cyclobis(paraquat-p-phenylene)-Based [2]Rotaxanes Without Flexible Glycol Chains*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 46 (2007) 6093.
14. Hunter, C. A. *Synthesis and structure elucidation of a new [2]-catenane*; **J. Am. Chem. Soc.** 114 (1992) 5303.

15. Vögtle, F.; Handel, M.; Meier, S.; Ottenshildebrandt, S.; Ott, F.; Schmidt, T. *Template Synthesis of the First Amide-Based Rotaxanes*; **Liebigs Annalen** (1995) 739.
16. Johnston, A. G.; Leigh, D. A.; Pritchard, R. J.; Deegan, M. D. *Facile Synthesis and Solid-State Structure of a Benzylic Amide [2]Catenane*; **Angew. Chem., Int. Ed. Eng.** 34 (1995) 1209.
17. Ashton, P. R.; Campbell, P. J.; Glink, P. T.; Philp, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Chrystal, E. J. T.; Menzer, S.; Williams, D. J.; Tasker, P. A. *Dialkylammonium Ion/Crown Ether Complexes: The Forerunners of a New Family of Interlocked Molecules*; **Angew. Chem., Int. Ed. Eng.** 34 (1995) 1865.
18. Gimeno, N.; Vilar, R. *Anions as templates in coordination and supramolecular chemistry*; **Coord. Chem. Rev.** 250 (2006) 3161.
19. Hubner, G. M.; Glaser, J.; Seel, C.; Vogtle, F. *High-yielding rotaxane synthesis with an anion template*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 38 (1999) 383.
20. Ghosh, P.; Mermagen, O.; Schalley, C. A. *Novel template effect for the preparation of [2]rotaxanes with functionalised centre pieces*; **Chem. Commun.** (2002) 2628.
21. Arunkumar, E.; Forbes, C. C.; Noll, B. C.; Smith, B. D. *Squaraine-Derived Rotaxanes: Sterically Protected Fluorescent Near-IR Dyes*; **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005) 3288.
22. Liu, S.; Gibb, B. C. *High-definition self-assemblies driven by the hydrophobic effect: Synthesis and properties of a supramolecular nanocapsule*; **Chem. Commun.** (2008) 3709.
23. Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *Made-to-order assembling of [2]catenanes from palladium(II)-linked rectangular molecular boxes*; **J. Am. Chem. Soc.** 120 (1998) 611.
24. Kim, K. *Mechanically interlocked molecules incorporating cucurbituril and their supramolecular assemblies*; **Chem. Soc. Rev.** 31 (2002) 96.
25. Wenz, G.; Han, B. H.; Muller, A. *Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes*; **Chem. Rev.** 106 (2006) 782.
26. Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle*; **Nature** 369 (1994) 133.
27. Balzani, V.; Clemente-Leon, M.; Credi, A.; Ferrer, B.; Venturi, M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight*; **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** 103 (2006) 1178.
28. Armaroli, N.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Gavina, P.; Sauvage, J. P.; Ventura, B. *Rotaxanes Incorporating Two Different Coordinating Units in Their Thread: Synthesis and Electrochemically and Photochemically Induced Molecular Motions*; **J. Am. Chem. Soc.** 121 (1999) 4397.
29. Poleschak, I.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *A copper-complexed rotaxane in motion: pirouetting of the ring on the millisecond timescale*; **Chem. Commun.** (2004) 474.

30. Eggleston, M. K.; McMillin, D. R.; Koenig, K. S.; Pallenberg, A. J. *Steric effects in the ground and excited states of Cu(NN)₂⁺ systems*; **Inorg. Chem.** 36 (1997) 172.
31. Letinois-Halbes, U.; Hanss, D.; Beierle, J. M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *A fast-moving [2]rotaxane whose stoppers are remote from the copper complex core*; **Org. Lett.** 7 (2005) 5753.
32. Durola, F.; Sauvage, J. P. *Fast electrochemically induced translation of the ring in a copper-complexed [2]rotaxane: The bisoquinoline effect*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 46 (2007) 3537.
33. Collin, J. P.; Durola, F.; Mobian, P.; Sauvage, J. P. *Pirouetting copper(I)-assembled pseudo-rotaxanes: Strong influence of the axle structure on the motion rate*; **Eur. J. Org. Chem.** (2007) 2420.
34. Weber, N.; Hamann, C.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *Synthesis of a copper [3]rotaxane able to function as an electrochemically driven oscillatory machine in solution, and to form SAMs on a metal surface*; **Inorg. Chem.** 42 (2003) 6780.
35. Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Gaviña, P.; Romero, F. M. *Copper(I) pseudorotaxane monolayers assembled on gold electrodes*; **Inorg. Chem.** 42 (2003) 6959.
36. Fletcher, N. C. *Chiral 2,2-bipyridines: ligands for asymmetric induction*; **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1** (1992) 1831.
37. Newkome, George R.; Patri, Anil K.; Holder, E.; Schubert, Ulrich S. *Synthesis of 2,2'-Bipyridines: Versatile Building Blocks for Sexy Architectures and Functional Nanomaterials*; **Eur. J. Org. Chem.** 2004 (2004) 235.
38. Li, J.-J. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, 1st ed.; **John Wiley & Sons**: New Jersey, 2005.
39. Schubert, U. S.; Hofmeier, H.; Newkome, G. R. *Modern Terpyridine Chemistry*; **John Wiley and Sons**: Weinheim, 2006.
40. Thompson, A.; Cargill, M. W. *The synthesis of 2,2':6',2''-terpyridine ligands - versatile building blocks for supramolecular chemistry*; **Coord. Chem. Rev.** 160 (1997) 1.
41. Heller, M.; Schubert, Ulrich S. *Syntheses of Functionalized 2,2prime:6prime,2primeprime-Terpyridines*; **Eur. J. Org. Chem.** 2003 (2003) 947.
42. Chelucci, G.; Addis, D.; Baldino, S. *A new approach to the 1,10-phenanthroline core*; **Tetrahedron Lett.** 48 (2007) 3359.
43. Chelucci, G.; Baldino, S. *Synthesis of stereodefined 1-aryl(heteroaryl) substituted 1,2-bis(2-bromopyridin-3-yl)ethenes by selective tandem Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions*; **Tetrahedron Letters** 49 (2008) 2738.
44. Summers, L. A. *The Phenanthrolines*; **Adv. Heterocycl. Chem.** 22 (1978) 1207.
45. Sliwa, W. *1,10-Phenanthroline and Its Complexes*; **Heterocycles** 12 (1979) 1207.
46. Carey, F. A. *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reaction and Synthesis*, 3th ed.; **Springer**.

47. Li, J.-J.; Gribble, W. G. *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, 1st ed.; **Elsevier Science**: Oxford, 2000.
48. Laue, T.; Plagens, A. *Named Organic Reactions*, 2nd ed.; **John Wiley & Sons**: West Sussex, 2005.
49. Gibson, H. W.; Lee, S. H.; Engen, P. T.; Lecavalier, P.; Sze, J.; Shen, Y. X.; Bheda, M. *New Triarylmethyl Derivatives - Block Groups - for Rotaxanes and Polyrotaxanes*; **J. Org. Chem.** 58 (1993) 3748.
50. Armaroli, N.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Gaviña, P.; Sauvage, J. P.; Ventura, B. *Rotaxanes incorporating two different coordinating units in their thread: Synthesis and electrochemically and photochemically induced molecular motions*; **J. Am. Chem. Soc.** 121 (1999) 4397.
51. Weber, N.; Hamann, C.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *Synthesis of a copper [3]rotaxane able to function as an electrochemically driven oscillatory machine in solution, and to form SAMs on a metal surface*; **Inorg. Chem.** 42 (2003) 6780.
52. Saitoh, Y.; Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Preparation of symmetric dibromides of 1,10-phenanthroline*; **Can. J. Chem.** 75 (1997) 1336.
53. Cardenas, D. J.; Sauvage, J. P. *Improved synthesis of 2,6-oligopyridines by Stille cross-coupling reaction*; **Synlett** (1996) 916.
54. Lehmann, U.; Schluter, A. D. *A shape-persistent macrocycle with two opposing 2,2':6',2''-terpyridine units*; **Eur. J. Org. Chem.** (2000) 3483.
55. Colasson, B. X.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. P. *Improved synthesis of 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine*; **Synlett** (2002) 271.
56. Yamamoto, Y.; Yanagi, A. *Studies on Organo-Metallic Compound 2. Facile and Convenient Method for the Synthesis of Iodoazines through Iodoestannation of Trimethylstannylazines*; **Chem. Pharm. Bull.** 30 (1982) 1731.
57. Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *New synthetic strategy toward pyridine-based ligands for supramolecular chemistry utilizing 2,6-bis(trimethyltin)pyridine as the central building block*; **Org. Lett.** 1 (1999) 1027.
58. Hanan, G. S.; Lehn, J. M.; Kyritsakas, N.; Fischer, J. *Molecular Helicity - A General-Approach for Helicity Induction in a Polyheterocyclic Molecular Strand*; **J. Chem. Soc., Chem. Commun** (1995) 765.
59. Wang, X.; Rabbat, P.; O'Shea, P.; Tillyer, R.; Grabowski, E. J. J.; Reider, P. J. *Selective monolithiation of 2,5-dibromopyridine with butyllithium*; **Tetrahedron Lett.** 41 (2000) 4335.
60. Newkome, G. R.; Roper, J. M. *Polyorganometallic Heterocycles - 2,6-Dilithiopyridine*; **J. Organomet. Chem.** 186 (1980) 147.
61. Newkome, G. R.; Moorfield, C. N.; Sabbaghian, B. *Reductive Dehalogenation of Electron-Poor Heterocycles - Nicotinic-Acid Derivatives*; **J. Org. Chem.** 51 (1986) 953.
62. Arribas Jimeno, S. *Análisis cualitativo inorgánico*, 5^a ed.; **Paraninfo**: Madrid, 1993.

63. Lehmann, U.; Henze, O.; Schluter, A. D. *5,5''-disubstituted 2,2' : 6',2''-terpyridines through and for metal-mediated cross-coupling chemistry*; **Chem. Eur. J.** 5 (1999) 854.
64. Garber, T.; Rillema, D. P. *Efficient Preparative Routes to 6,6'-Dibromo-2,2'-bipyridine and 6-Bromo-2,2'-bipyridine*; **Synth. Commun.** 20 (1990) 1233.
65. Hanan, G. S.; Schubert, U. S.; Volkmer, D.; Riviere, E.; Lehn, J. M.; Kyritsakas, N.; Fischer, J. *Synthesis, structure, and properties of oligo-tridentate ligands; Covalently assembled precursors of coordination arrays*; **Can. J. Chem.** 75 (1997) 169.
66. Gaballah, S. T.; Kerr, C. E.; Eaton, B. E.; Netzel, T. L. *Synthesis of 5-(2,2'-bipyridinyl and 2,2'-bipyridinediiumyl)-2'-deoxyuridine nucleosides: Precursors to metallo-DNA conjugates*; **Nucleos. Nucleot. Nucl.** 21 (2002) 547.
67. Fang, Y. Q.; Hanan, G. S. *Rapid and efficient synthesis of functionalized bipyridines*; **Synlett** (2003) 852.
68. Schubert, U. S.; Eschbaumer, C.; Hochwimmer, G. *High yield synthesis of 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 5,5''-dimethyl-2,2' : 6',2''-terpyridine and some bisfunctionalization reactions using N-bromosuccinimide*; **Synthesis** (1999) 779.
69. Lyman, C. C. *A Study of the Preparation of Alpha-Pyridil Halides from Alpha-Aminopyridine by the Diazo Reaction*; **J. Am. Chem. Soc.** 56 (1934) 231.
70. Case, F. H. *The Synthesis of Certain Substituted 2,2'-Bipyridyls*; **J. Am. Chem. Soc.** 68 (1946) 2574.
71. Schröter, S.; Stock, C.; Bach, T. *Regioselective cross-coupling reactions of multiple halogenated nitrogen-, oxygen-, and sulfur-containing heterocycles*; **Tetrahedron** 61 (2005) 2245.
72. Patroniak, V.; Kubicki, M.; Stefankiewicz, A. R.; Grochowska, A. M. *Preparation of new heterotopic ligands*; **Tetrahedron** 61 (2005) 5475.
73. Sicre, C.; Alonso-Gomez, J. L.; Cid, M. M. *Regioselectivity in alkenyl(aryl)-heteroaryl Suzuki cross-coupling reactions of 2,4-dibromopyridine. A synthetic and mechanistic study*; **Tetrahedron** 62 (2006) 11063.
74. Getmanenko, Y. A.; Twieg, R. J. *Unprecedented Negishi Coupling at C-Br in the Presence of a Stannyl Group as a Convenient Approach to Pyridinylstannanes and Their Application in Liquid Crystal Synthesis*; **J. Org. Chem.** 73 (2008) 830.
75. Dietrich-Buchecker, C. O.; Jimenez, M. C.; Sauvage, J. P. *Selective and efficient synthesis of di-, tri- and tetrasubstituted 1,10-phenanthrolines*; **Tetrahedron Lett.** 40 (1999) 3395.
76. Champin, B.; Sartor, V.; Sauvage, J. P. *A phen-terpy conjugate whose chelate coordination axes are orthogonal to one another and its zinc complex*; **New J. Chem.** 30 (2006) 22.
77. Elsom, L. F.; Mckillop, A.; Taylor, E. C. *4,4'-Dimethyl-1,1'-Biphenyl*; **Org. Synth.** 50-9 (1988) 488.

78. Schmid, M.; Eberhardt, R.; Klinga, M.; Leskela, M.; Rieger, B. *New C-2v- and chiral C-2-symmetric olefin polymerization catalysts based on nickel(II) and palladium(II) diimine complexes bearing 2,6-diphenyl aniline moieties: Synthesis, structural characterization, and first insight into polymerization properties*; **Organometallics** 20 (2001) 2321.
79. Wong, K. T.; Chien, Y. Y.; Liao, Y. L.; Lin, C. C.; Chou, M. Y.; Leung, M. K. *Efficient and convenient nonaqueous workup procedure for the preparation of arylboronic esters*; **J. Org. Chem.** 67 (2002) 1041.
80. Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *Synthesis of Macrocyclic Polyether Compounds Derived from 1,10-Phenanthroline 2,9-Diphenyl*; **Tetrahedron Lett.** 24 (1983) 5091.
81. Greene, W. T.; Wuts, G. M. P. *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3rd ed.; **John Wiley & Sons**: New York, 1999.
82. Jiang, Q.; Ryan, M.; Zhichkin, P. *Use of in Situ Isopropoxide Protection in the Metal-Halogen Exchange of Arylboronates*; **J. Org. Chem.** 72 (2007) 6618.
83. Cammidge, A. N.; Crepy, K. V. L. *Application of the Suzuki Reaction as the Key Step in the Synthesis of a Novel Atropisomeric Biphenyl Derivative for Use as a Liquid Crystal Dopant*; **J. Org. Chem.** 68 (2003) 6832.
84. Cammidge, A. N.; Crépy, K. V. L. *Synthesis of chiral binaphthalenes using the asymmetric Suzuki reaction*; **Tetrahedron** 60 (2004) 4377.
85. Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes - a Direct Procedure for Arylboronic Esters*; **J. Org. Chem.** 60 (1995) 7508.
86. Fang, H.; Kaur, G.; Yan, J.; Wang, B. *An efficient synthesis of sterically hindered arylboronic acids*; **Tetrahedron Lett.** 46 (2005) 1671.
87. Fraser, C. L.; Anastasi, N. R.; Lamba, J. J. S. *Synthesis of halomethyl and other bipyridine derivatives by reaction of 4,4'-bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridine with electrophiles in the presence of fluoride ion*; **J. Org. Chem.** 62 (1997) 9314.
88. Charbonniere, L. J.; Weibel, N.; Ziessel, R. F. *Synthesis of mono-, bis- and tris-tridentate ligands based on 5'-substituted-2,2'-bipyridine-6-carboxylic acid*; **Tetrahedron Lett.** 42 (2001) 659.
89. Ulrich, G.; Bedel, S.; Picard, C.; Tisnès, P. *Synthesis of bisfunctionalized-oligopyridines bearing an ester group*; **Tetrahedron Lett.** 42 (2001) 6113.
90. Heller, M.; Schubert, U. S. *Functionalized 2,2'-bipyridines and 2,2' : 6',2''-terpyridines via Stille-type cross-coupling procedures*; **J. Org. Chem.** 67 (2002) 8269.
91. Charbonniere, L. J.; Mameri, S.; Flot, D.; Waltz, F.; Zandanel, C.; Ziessel, R. F. *A disymmetric terpyridine based ligand for the formation of luminescent di-aquo lanthanide complexes*; **Dalton Trans.** (2007) 2245.
92. Bedel, S.; Ulrich, G.; Picard, C. *Alternative approach to the free radical bromination of oligopyridine benzylic-methyl group*; **Tetrahedron Lett.** 43 (2002) 1697.

BIBLIOGRAFÍA

93. Nicolaou, K. C.; Winssinger, N.; Pastor, J.; Murphy, F. *Solid-Phase Synthesis of Macrocyclic Systems by a Cyclorelease Strategy: Application of the Stille Coupling to a Synthesis of (S)-Zearalenone*; **Angew. Chem. Int. Ed.** 37 (1998) 2534.
94. Jimenez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. P. *Chemically induced contraction and stretching of a linear rotaxane dimer*; **Chem. Eur. J.** 8 (2002) 1456.

2

Otras aplicaciones para un ligando basado en unidades de fenantrolina y terpiridina directamente enlazadas

Y Dios dijo: "Hágase la luz", y la luz se hizo;
Dios vio que la luz era buena, y separó la luz de las tinieblas.
Genesis 3.1-2

Si es que Dios los cría y ellos solos se juntan.
Proverbio castellano

RESUMEN: En este capítulo se demuestra la posibilidad de utilizar un conjugado de 3,5-fenantrolina terpiridina (**L**) en la construcción de diferentes sistemas de interés. En una primera parte, se presenta la síntesis una serie de nuevos complejos luminiscentes mono-, di- y trinucleares basados en Ru/Os, estudiándose sus propiedades de absorción y emisión, así como los tiempos de vida del estado excitado. En la segunda parte, la naturaleza heteroditópica de **L** se explota en el diseño de sistemas metalosupramoleculares: cajas y polígonos moleculares, homo- y heterometálicos, con índices de coordinación variables.

ABSTRACT: *In this chapter the feasibility of using a 3,5-phenanthroline terpyridine conjugate (**L**) for the construction of different systems of interest is demonstrated. In the first part, the synthesis of a series of new luminescent mono-, di- and trinuclear Ru/Os complexes is presented; their absorption, emission and excited state lifetimes have also been studied. In the second part, the heteroditopic nature of **L** is exploited in the design of metallosupramolecular systems: molecular cages and homo- and heterometallic polygons with variable coordination indexes.*

1

Objetivos y organización del capítulo

Los ligandos homotópicos basados en unidades de fenantrolina, bipyridina y terpiridina han sido ampliamente utilizados en la construcción de estructuras supramoleculares e integrados dentro de sistemas metálicos fotoluminiscentes. Animados por la síntesis en el Capítulo 1 de un nuevo ligando heteroléptico azaaromático basado en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina **27**, a partir de ahora **L**, decidimos poner a prueba las capacidades del ligando **L**, tanto para el **diseño de nuevos sistemas metálicos fotoluminiscentes** (Sección 3.1) como para la **formación de estructuras metalosupramoleculares** (Sección 3.2). En el primer caso, nos propusimos la **síntesis** de una **familia de compuestos de tipo Ru_nL_{n-1}** ($n = 1, 2$) y el estudio de sus **propiedades fotofísicas** más relevantes. En el compuesto de estequiometría **RuL**, el rutenio coordina una de las unidades quelantes de **L** dejando libre la segunda, capaz de coordinar otros metales. Nos propusimos además, estudiar de forma paralela la posibilidad de usar este compuesto **como sonda para el reconocimiento de iones metálicos**. En el segundo caso, se decidió estudiar la posibilidad de usar **L** en la construcción de **polígonos moleculares** tanto **homometálicos** (IC = 5) **como heterometálicos** (IC = 4 + 6) así como la posibilidad de llevar las estructuras obtenidas de 2 a 3 dimensiones.

2

Introducción

2.1

Principios básicos de fotofísica

La palabra *luminiscencia* (del latín *lumen* = luz) se refiere a la emisión de fotones en las regiones ultravioleta, visible o infrarroja por parte de una especie electrónicamente excitada. En función de la forma en la que la especie emisora alcanza el estado excitado existen diferentes tipos de luminiscencia. Cuando es un fotón el que provoca la formación de la especie electrónicamente excitada, la emisión de fotones que acompaña la desexcitación se conoce como *fotoluminiscencia*. (fluorescencia o fosforescencia). La *fotoluminiscencia* es uno de los posibles efectos resultantes de la interacción de la luz con la materia, y es en el que se centrará este apartado de introducción.¹

2.1.1

Excitación–Relajación / Absorción–Emisión

Para una molécula determinada, en principio, sólo son posibles las transiciones electrónicas entre estados con la misma multiplicidad. Si suponemos una molécula sin espines desapareados, sólo serán posibles aquellas transiciones entre el estado fundamental singlete (S_0) y los estados excitados de la misma multiplicidad (S_n). Por cada uno de estos estados excitados singlete va a existir un estado triplete (T_n) proveniente de la misma configuración y de menor energía (Figura 2.1).

Una vez una molécula ha sido excitada por acción de la luz, el estado electrónico que resulta (A^*) tiene una energía elevada, es inestable y tenderá a relajarse hacia el estado fundamental de alguno de los siguientes modos: i) pérdida de energía por fotoluminiscencia (*relajación radiativa*), ii) pérdida de energía en forma de calor (*relajación no radiativa*), iii) transfiriendo el exceso de energía a otra especie (*procesos de bloqueo; quenching* en inglés) o iv) por conversión en otra u otras especies diferentes (*reacción fotoquímica*). (Tabla 2.1).

Tabla 2.1

Diferentes modos de relajación del estado excitado

Unimoleculares	Radiativo	Fluorescencia Fosforescencia
	No radiativo	Conversión interna Cruce entre sistemas
Bimoleculares ^a	Bloqueo	Transferencia de energía Transferencia electrónica
	Reacción química	$A^* + B \rightarrow P$

2.1.1.1 Fluorescencia, fosforescencia y otros caminos de relajación unimoleculares

I. Conversión interna

La *conversión interna* es una transición no radiativa entre dos estados electrónicos de la misma multiplicidad. Este proceso va acompañado de una relajación vibracional hacia el nivel vibracional más bajo del estado electrónico final.

II. Cruce entre sistemas

El *cruce entre sistemas* es un proceso no radiativo consistente en la transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos pertenecientes a dos estados de diferente multiplicidad ($S_n \rightarrow T_m$). De acuerdo a las reglas de selección el cruce entre estados de diferentes multiplicidades no está permitido. Sin embargo, si el acoplamiento espín-órbita es lo suficientemente grande, estas transiciones pueden ser posibles. La probabilidad de que se dé el cruce entre sistemas será mayor cuanto menor sea la diferencia de energía entre los estados S_n y T_m .

Los procesos de conversión interna entre los estados de mayor energía que el fundamental, cruce entre sistemas y relajación vibracional ($S_n \rightarrow S_1$, $S_n \rightarrow T_m$, $T_m \rightarrow T_1$), son mucho más rápidos que los procesos de conversión entre el primer estado excitado y el fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$), por lo que la fluorescencia o fosforescencia generalmente se produce desde el primer estado excitado (S_1 o T_1).^b

III. Fluorescencia

^a Estos procesos también pueden darse de forma unimolecular. Por ejemplo, durante la transferencia intramolecular de energía o electrones en sistemas supramoleculares que incorporan varios cromóforos o la isomerización fotoquímica de dobles enlaces.

^b La diferencia entre las energías de los estados S_n y S_{n+1} disminuye a medida que aumenta n . Cuanto menor es la diferencia de energía entre el estado S_{n+1} y el S_n , mayor es la eficiencia de la conversión interna. Ley de especiado energético (Energy gap law).

La emisión de fotones que acompaña la relajación $S_1 \rightarrow S_0$ se conoce como *fluorescencia* mientras que la emisión de fotones que acompaña la emisión desde el estado triplete al fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) se conoce como *fosforescencia*.

iv. Fosforescencia

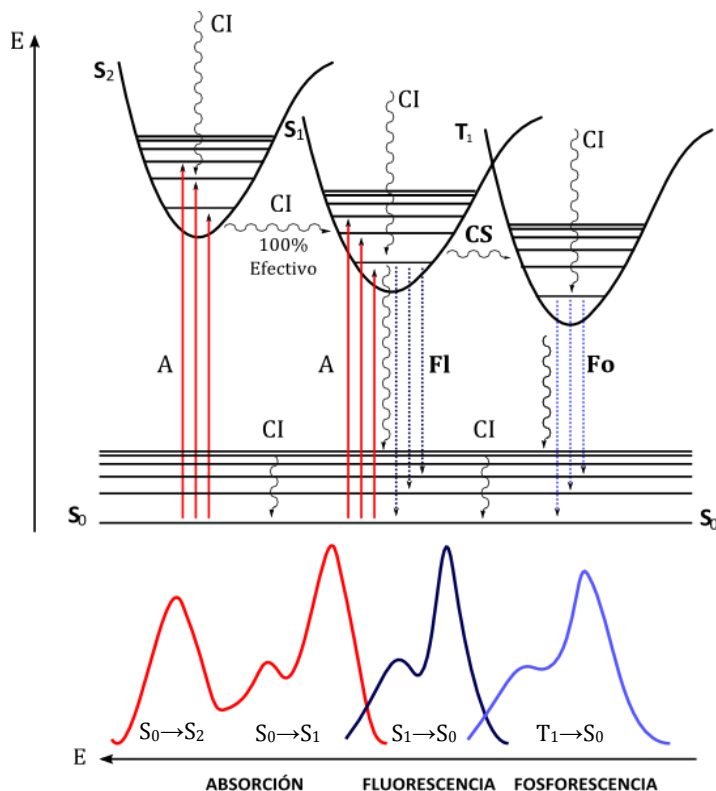


Figura 2.1

Diagrama de Jablonski para una molécula genérica junto con una ilustración de las posiciones relativas de los espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia

Naturaleza del proceso	
~~~~~	No radiativo (CS, CI)
.....	Radiativo (Fl, Fo)
————	Absorción (A)

Los *diagramas de Jablonski* (Figura 2.1) son una de las formas más ventajosas de visualizar todos los posibles procesos de desexcitación. Es importante notar aquí, que la absorción es mucho más rápida que cualquiera de los demás procesos y se produce sin cambio en la geometría nuclear de acuerdo al *principio de Frank-Condon*.^c

Cada uno de los procesos mostrados en la Figura 2.1 está caracterizado por una constante de velocidad ( $k$ ). Tras la absorción de un fotón por parte de la molécula, todos los procesos de relajación conviven de forma

^c Las transiciones electrónicas ocurren sin cambios en la geometría de la molécula ni en los de su entorno: las transiciones son verticales. Las transiciones electrónicas serán más probables cuanto mayor sea el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales del estado electrónico superior e inferior.

simultánea. La contribución relativa de cada uno de ellos a la relajación del estado excitado, está determinada por el valor relativo de sus constantes de velocidad. Los tiempos característicos de cada uno de estos procesos están recogidos en la Tabla 2.2. El hecho de que la transición  $T_1 \rightarrow S_0$  sólo esté permitida debido a la relajación de las reglas de selección, motivada por la presencia del acoplamiento espín-órbita, hace que la constante de velocidad para este proceso sea muy pequeña. La lentitud del proceso hace que la relajación por conversión interna esté muy favorecida frente a la fosforescencia, y que este proceso sólo tenga importancia a baja temperatura.

Tabla 2.2

Tiempo característico de cada uno de los fenómenos de relajación

Proceso	Tiempo* [s]
<b>Absorción (A)</b>	<b>$10^{-15}$</b>
<b>Conversión Interna (CI)</b>	<b>$10^{-11}-10^{-9}$</b>
<b>Cruce entre sistemas (CS)</b>	<b>$10^{-10}-10^{-8}$</b>
<b>Fluorescencia (FI)</b>	<b>$10^{-10}-10^{-7}$</b>
<b>Fosforescencia (Fo)</b>	<b>$10^{-6}-1$</b>

*Estos tiempos se reducen hasta en varios órdenes de magnitud en el caso de los complejos metálicos.

2.1.1.2 *Tiempos de vida y rendimientos cuánticos*

El tiempo de vida ( $\tau$ ) de un estado excitado se define como el tiempo necesario para reducir la concentración de moléculas en el estado excitado  $e$  veces (ca. 2,718), y viene dado por el recíproco del sumatorio de las constantes de relajación ( $k$ ) de cada uno de los procesos coexistentes. Mientras el tiempo de vida del naftaleno es de unos 2s, en el  $Ru(bpy)_3^{2+}$  debido a la presencia de un átomo pesado es de sólo  $1 \mu s$ .^{2, d}

$$\tau(S_1) = \frac{1}{k_{CS} + k_{CI} + k_{FI}} \tag{1}$$

$$\tau(T_1) = \frac{1}{k'_{CS} + k_{Fo}} \tag{2}$$

El rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) es una medida de la relación entre el número de fotones absorbidos por parte de las moléculas de absorbato y el número de fotones emitidos desde el estado excitado de espín permitido más bajo (fluorescencia,  $\Phi_{FI}$ ) o desde el estado excitado espín prohibido más bajo (fosforescencia,  $\Phi_{Fo}$ ). Varía entre 0 y 1.

^d La presencia de átomos pesados especialmente si tienen espines desapareados, ya sea como parte de la estructura o en disolución, favorecen la posibilidad de que se dé un cruce entre sistemas, favoreciéndose los caminos de relajación no radiativos. El cruce entre sistemas está favorecido por el acoplamiento espín-órbita que depende de la cuarta potencia del número atómico,  $Z^4$  ( $Z =$  número atómico). Este efecto se conoce como efecto del átomo pesado.

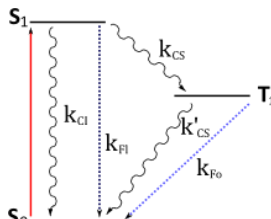


Diagrama esquemático de los niveles de energía de una molécula genérica

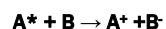
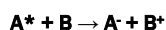
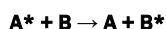


$$\Phi_{Fl} = \frac{k_{Fl}}{k_{CS} + k_{CI} + k_{Fl}} \quad (3)$$

$$\Phi_{Fo} = \frac{k_{Fo} \cdot k_{CS}}{(k'_{CS} + k_{Fo}) \cdot (k_{CS} + k_{CI} + k_{Fl})} \quad (4)$$

### 2.1.1.3 Caminos de relajación bimoleculares: transferencia de energía y transferencia electrónica

En disolución, cuando los procesos intramoleculares de desactivación no son demasiado rápidos, es decir cuando el tiempo de vida del estado excitado es lo suficientemente largo, hay una probabilidad finita de que una molécula en un estado excitado ( $A^*$ ) encuentre a una molécula de otro soluto diferente ( $B$ ). En este caso, pueden ocurrir algunas interacciones específicas que lleven a la molécula excitada a su estado fundamental ( $A$ ) por medio de procesos cinéticos de segundo orden. Los más importantes son los que conllevan la transferencia de energía o de un electrón entre  $A^*$  y  $B$ .



**Transferencia de energía**

**Transferencia electrónica reductora**

**Transferencia electrónica oxidante**

Argumentos cinéticos sencillos demuestran que sólo los estados excitados con tiempos de vida superiores a los  $10^{-9}$  s pueden tener oportunidad de encontrarse con otras moléculas antes de relajarse completamente. En el caso de los complejos metálicos solo el nivel excitado más bajo satisface este requisito.

Las especies electrónicamente excitadas son más reactivas, oxidantes y reductoras debido a que poseen un contenido energético superior al de la especie fundamental. Los procesos bimoleculares son importantes porque pueden utilizarse para: i) bloquear la desactivación radiativa o reactividad química de una especie excitada o ii) para excitar otras especies que no pueden ser excitadas a niveles electrónicos superiores por la absorción de luz (*sensitización*).

## 2.2

### Complejos de rutenio basados en oligopiridinas

A pesar de su limitada presencia en la corteza terrestre (ca.  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  ppm), los complejos basados en rutenio y oligopiridinas, a causa de sus propiedades fotofísicas únicas, han atraído la atención de muchos grupos

de investigación durante el último lustro.^{3,4} La suficiente reactividad de sus complejos y su fotoestabilidad los hace muy versátiles sintéticamente y ha permitido el diseño de una gran familia de compuestos basados en rutenio y unidades de oligopiridina. Estos compuestos generalmente presentan luminiscencia a temperatura ambiente, tiempos de vida largos y procesos redox reversibles, tanto en estado fundamental como en estado excitado. Este hecho los hace idóneos para participar en reacciones bimoleculares y han sido ampliamente estudiados, no solo desde un punto de vista fundamental, sino en campos tan diversos como el de la fotovoltáica molecular, el reconocimiento molecular, la electrónica molecular o la catálisis.⁵⁻⁸

### 2.2.1

#### Estructura, enlace y estados excitados de los complejos de Ru(II) y oligopiridinas

El Ru(II) es un sistema  $d^6$  de bajo espín y los ligandos oligopiridínicos son moléculas incoloras, situadas en una posición intermedia dentro de la escala espectroquímica, y que poseen orbitales  $\sigma$ -dadores, localizados sobre los nitrógenos, y  $\pi$ -dadores y  $\pi$ -aceptores, más o menos deslocalizados sobre toda la molécula. La química de los complejos de rutenio está dominada por el índice de coordinación (IC) 6. En un campo de ligandos octaédrico el esquema de niveles de energía de un complejo sería el presentado en la Figura 2.2. Siguiendo una descripción monoeléctrica del estado excitado, las configuraciones excitadas se pueden obtener por promoción de un electrón desde un orbital ocupado a uno libre de mayor energía. Varios tipos de transiciones con energías relativamente bajas son posibles: i) la promoción de un electrón desde un orbital enlazante  $\pi_M$  centrado en el metal a uno antienlazante  $\pi_L^*$  centrado sobre los ligandos da lugar a una *configuración excitada de transferencia de carga metal-ligando* (MLCT), obteniendo ii) configuraciones excitadas de *transferencia de carga ligando-metal* (LMCT) por promoción entre orbitales  $\pi_L$  y  $\sigma_M^*$ . De la misma forma la promoción de un electrón desde un orbital  $\pi_M$  a uno  $\sigma_M^*$  da lugar a una iii) configuración excitada *centrada en el metal* (MC). iv) Configuraciones excitadas *centradas en los ligandos* (LC) se obtienen por promoción de un orbital  $\pi_L$  a uno  $\pi_L^*$ . (Figura 2.2). En el caso de los complejos octaédricos de los metales  $d^6$  la configuración fundamental es de capa cerrada y el estado fundamental es un singlete, siendo los estados excitados obtenidos a partir de las diferentes configuraciones excitadas singletes o tripletes.

Complejos de rutenio basados en oligopiridinas

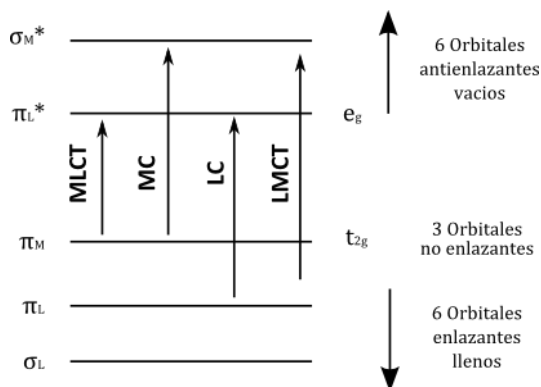


Figura 2.2

Diagrama de orbitales moleculares simplificado para un complejo octaédrico de metales de transición. Las flechas indican los cuatro tipos de transiciones basadas en función de la localización de las configuraciones electrónicas

El ordenamiento relativo de los estados provenientes de las configuraciones MLCT, LMCT, MC y LC depende de la naturaleza del metal y los ligandos.^e Para el  $Ru^{+2}$  y ligandos oligopiridínicos, el estado singlete de menor energía es el  1MLCT . Sin embargo, existe una probabilidad muy próxima a 1 de que una vez alcanzado el estado  1MLCT  tras la excitación, se produzca un cruce entre sistemas entre los estados  $S_1 \rightarrow T_1$ , o lo que es lo mismo  $^1MLCT \rightarrow ^3MLCT$ . Por ello, en la mayoría de los complejos de  $Ru^{+2}$  y oligopiridinas el estado responsable de la luminiscencia es el  3MLCT , que experimenta desactivación radiativa relativamente lenta (fosforescencia). Existe también un estado  3MC , que en función del sistema estará más o menos próximo al  3MLCT . Si la diferencia entre las energías de estos estados  3MLCT  y  3MC  es lo suficientemente pequeña, el estado  3MC  puede llegar a poblarse térmicamente (Figura 2.3).

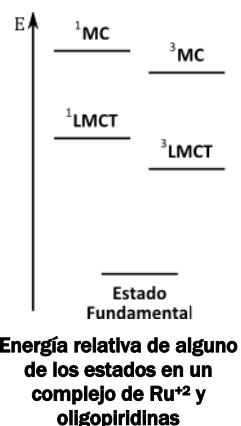
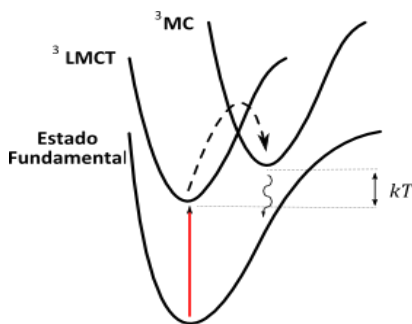


Figura 2.3

Conversión interna térmicamente activada entre los estados excitados  3MLCT  y  3MC



Mientras el estado  3MLCT  (transición  $\pi_M \rightarrow \pi_L^*$ ) no está muy desplazado con respecto a la geometría del estado fundamental a lo largo

^e Transiciones MC de baja energía son de esperar para metales de la primera serie de transición, LMCT cuando al menos uno de los ligandos es fácil de oxidar y el metal fácil de reducir, MLCT cuando el metal es fácil de oxidar y los ligandos fáciles de reducir y transiciones LC para ligando aromáticos con conjugación extendida.

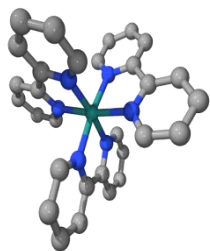
de las coordenadas de vibración metal-ligando, el estado  3MC  (transición  $\pi_M \rightarrow \sigma_M^*$ ) sí que lo está, facilitando la relajación no radiativa tras la conversión interna térmicamente activada.^f

El paradigma de esta familia de compuestos es el rutenio trisbipiridina, o simplemente rutenio trisbipi:  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ . Este compuesto ha sido ampliamente estudiado, y es frecuente encontrar en la literatura comparadas las propiedades fotofísicas de las nuevas especies sintetizadas con las del  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ . Repasaremos ahora brevemente las propiedades del compuesto estandarte de esta familia de derivados.^{3,4}

### 2.2.2

#### Rutenio trisbipi, $[Ru(bpy)_3]^{+2}$

#### I. Estructura y enlace



Detalle de la estructura cristalina del  $[Ru(bpy)_3] \cdot 2(PF_6)_2$

El  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$  posee una configuración  $d^6$  de bajo spin con todos los orbitales  $t_{2g}$  llenos. Posee simetría  $D_3$  con una distancia de enlace Ru-N de 2,05 Å cuando está en forma de sal de  $PF_6^-$ . Esta distancia es ligeramente inferior a los 2,10 Å encontrados en el complejo  $[Ru(NH_3)_6]^{+2}$ , y es indicativa de la presencia de cierto enlace por retrodonación hacia los orbitales  $\pi^*$  de las moléculas de bipyridina.

El catión  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$  presenta una remarcable estabilidad química. Por ejemplo puede almacenarse en solución acuosa durante meses y no se ve afectado por disoluciones de HCl o NaOH en ebullición.

#### II. Propiedades redox

El voltamperograma del  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$  presenta tres bandas de reducción (ca. -1,3 V para la primera reducción frente a SCE^g) y una de oxidación (ca. 1,3 frente a SCE), todas monoelectrónicas y reversibles. Los potenciales son independientes del disolvente. Mientras la especie  $[Ru(bpy)_3]^{+3}$  es fácilmente obtenible, la especie  $[Ru^{+2}(bpy)(bpy)_2]^+$  describe de forma más exacta a la forma reducida.

#### III. Espectro de absorción

El espectro de absorción junto con la asignación propuesta se muestran en la Figura 2.4. A pesar de la presencia del átomo de Ru el acoplamiento entre estados de diferente multiplicidad es pequeño. Se ha establecido que es razonable asignar las transiciones electrónicas a estados singlete o triplete. En particular, un carácter triplete de más del

^f Véanse además notas b y c.

^g Electrodo saturado de calomelanos.

90% se ha estimado para el estado excitado de menor energía del  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ .

La excitación del catión  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$  en cualquiera de sus bandas de absorción conduce a la formación del estado excitado de menor energía, el  $^3\text{MLCT}$ , que se alcanza a partir de los estados excitados de mayor energía *ca.*  $<1$  ns después de concluida la irradiación. La probabilidad de formación del estado  $^1\text{MLCT}$  a partir del resto de estados excitados es esencialmente 1, al igual que la probabilidad de que se dé el cruce entre sistemas entre los estados  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ . Mientras a temperatura ambiente presenta un tiempo de vida de *ca.*  $1 \mu\text{s}$  y un rendimiento cuántico de *ca.* 0,06, a *ca.* 77K en una matriz sólida los valores son mucho más altos (*ca.*  $\tau = 5 \mu\text{s}$  y  $\Phi = 0,4$ ).

#### iv. Propiedades del estado excitado. Espectro de emisión

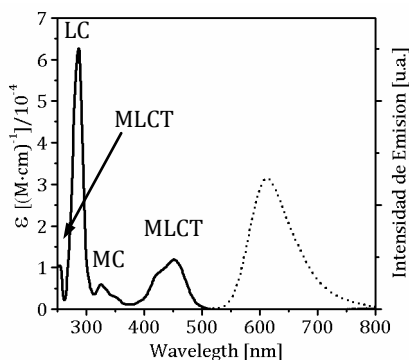


Figura 2.4

Espectro de absorción (--) y emisión (...) del  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a temperatura ambiente

### 2.2.3 Rutenio bisterpi $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+2}$

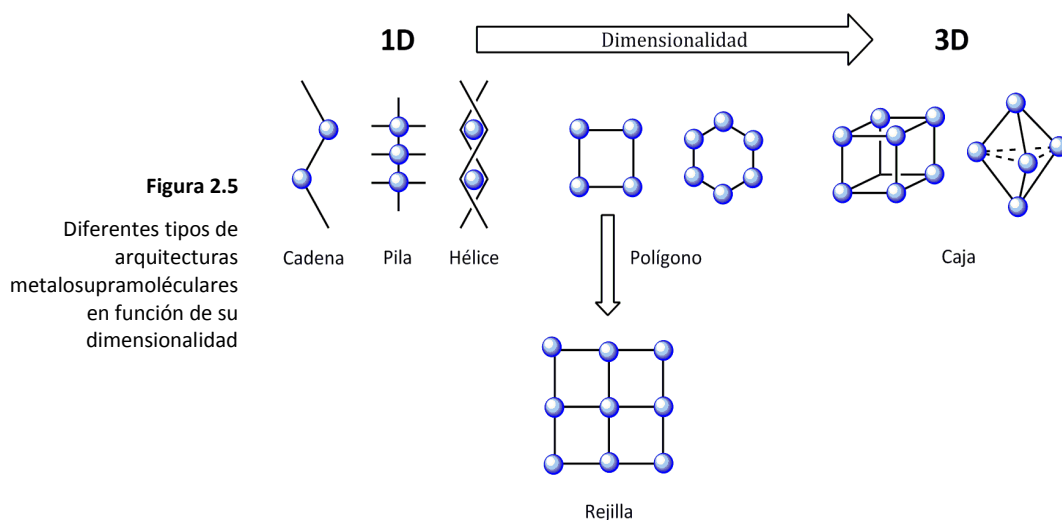
Otra familia muy importante de complejos de Ru es la basada en ligandos tridentados, siendo el modelo de estudio el complejo rutenio bisterpiridina o simplemente bisterpi,  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+2}$ . A pesar de que el  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+2}$  es aquiral y presenta algunas ventajas estructurales frente al  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ , que puede existir como los isómeros  $\Delta$  y  $\Lambda$ , el  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+2}$  es esencialmente no luminiscente a temperatura ambiente, con un tiempo de vida de *ca.* 250 ps. Este hecho está propiciado por la menor intensidad del campo cristalino resultante del menor ángulo de mordisco de las terpiridinas, en comparación con las biperidinas, lo que resulta en una menor separación entre los niveles  $^3\text{MC}$  y  $^3\text{MLCT}$  que facilita la desactivación no radiativa térmicamente activada a través del estado  $^3\text{MC}$  (véase Sección 2.2.1). Durante los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo a la síntesis de ligandos oligopiridínicos tridentados con

propiedades fotofísicas mejoradas obteniéndose en algunos casos resultados remarcables.⁹

## 2.3

### Polígonos, cajas y otras estructuras supramoleculares

La química metalosupramolecular utiliza los procesos de autoensamblado de ligandos orgánicos con iones metálicos para construir entidades multicomponentes y multicoordinadas. Estas arquitecturas pueden abarcar desde estructuras en las que la única característica distintiva es un ensamblaje cerrado compuesto por un cierto número de centros metálicos conectados mediante ligandos orgánicos, hasta estructuras con lados y vértices claramente definidos. Es esta última familia la que nos interesa y en la que nos centraremos en este trabajo. En función de la dimensionalidad del sistema se puede hablar de cadenas, pilas y hélices (1D), polígonos (2D) y cajas (3D).^h (Figura 2.5). Un caso especial dentro de las estructuras bidimensionales es aquel en el que un polígono se repite un cierto número de veces de forma regular a lo largo del plano para dar una malla o rejilla molecular-*grids* según la terminología inglesa-

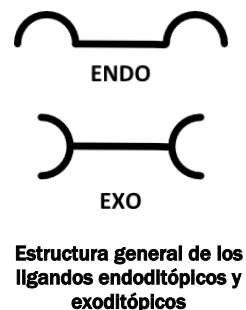


Estos compuestos tienen un indudable interés desde un punto de vista fundamental, pues ayudan a entender como acceder a arquitecturas supramoleculares con formas y geometrías bien definidas de escala

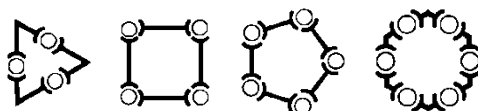
^h En inglés: *piles, ladders, helicates, polygons and cages*.

nanométrica y prácticamente inaccesibles por otros medios. No obstante, también han encontrado aplicación¹⁰ en otras áreas como la del reconocimiento molecular: por ejemplo, pueden actuar como sondas para el reconocimiento de diversas especies^{11,12} o en la síntesis asimétrica, dónde las cajas han sido usadas como nanoreactores.^{11,13,14}

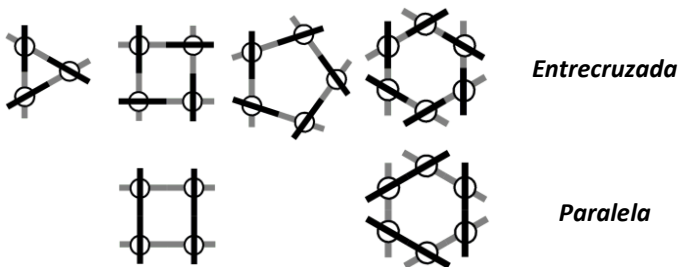
Para la construcción de estas arquitecturas supramoleculares cabe destacar dos estrategias: que denominaremos *estrategia coplanar* y *no coplanar* (Figura 2.6). La primera aproximación se basa en el uso de ligandos exoditópicos, generando estructuras donde el centro metálico y el eje del ligando quedan en un mismo plano. Los iones metálicos pueden ocupar tanto vértices como lados o aristas. En el segundo caso se usan ligandos endoditópicos cuyos ejes se sitúan siempre en los lados del polígono o las aristas de caja. En el caso de darse una coordinación no coplanar, las unidades quelantes quedan por encima y por debajo del plano formado por los metales. Según que los dos sitios de coordinación de los ligandos adopten una orientación cisoide o transoide, uno con respecto al otro, podemos hablar, además, de estructuras de tipo paralelo o entrecruzado.



**(a) Coordinación coplanar**



**(b) Coordinación no coplanar**



**Figura 2.6**

Esquema de las posibles estrategias usadas para la construcción de polígonos moleculares

Hemos de señalar que ambas estrategias están basadas, generalmente, en el uso de ligandos ditópicos N-dadores relativamente rígidos (aunque también han sido descritas estructuras compuestas por ligandos O- , S- o P-dadores), y complejos metálicos que incorporan posiciones de coordinación insaturadas o fácilmente accesibles. En esta situación la

geometría final del edificio supramolecular queda determinada por la naturaleza del metal y las demandas estereoelectrónicas de los ligandos

Por el momento, se han descrito polígonos moleculares con tres,¹⁵⁻¹⁸ cuatro,¹⁵⁻²⁴ cinco²⁵⁻²⁷ o hasta seis²⁸⁻³⁰ aristas. Especialmente interesantes para en este trabajo son los polígonos de coordinación no coplanar. De entre ellos los polígonos homolépticos cuadrados de tipo paralelo los más habituales.³¹ Algo parecido ocurre en el caso de las cajas moleculares. Aunque existe una gran variedad de arquitecturas con forma de caja,^{10,32,33} si nos ceñimos a estructuras con ligandos bien definidos y coordinaciones no coplanares, la geometría tetraédrica  $[M_4L_6]$  es la más corriente.³⁴⁻³⁸

Animados por la síntesis de un nuevo ligando heteroléptico azaaromático basado en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina (**27**, a partir de ahora **L**), decidimos poner a prueba sus capacidades tanto para la formación de estructuras supramoleculares como para el diseño de nuevos sistemas metálicos fotoluminiscentes basados en rutenio. Los resultados obtenidos serán presentados en las siguientes secciones.



## 3

## Discusión y resultados

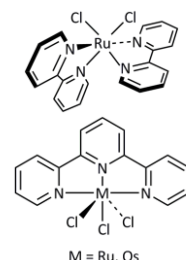
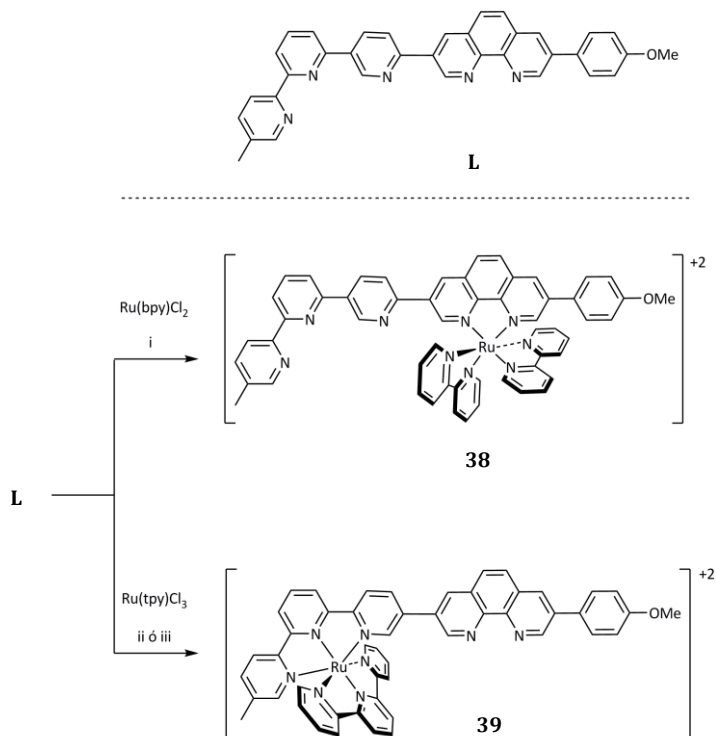
## 3.1

## Complejos de rutenio/osmio basados en oligopiridinas

## 3.1.1

## Síntesis

En primer lugar nos planteamos la síntesis de complejos con posiciones de coordinación vacantes de tipo RuL. En principio teníamos dos posibilidades: complejos de tipo RuL(tpy)⁺² en los que sería la unidad de fenantrolina la quedaría libre o de tipo RuL(bpy)₂⁺² en los que sería la unidad de terpiridina la que quedaría vacante. La síntesis de los compuestos **38** y **39** se intentó a partir del ligando **L**, haciéndolo reaccionar, en etanol a reflujo, respectivamente con Ru(bpy)Cl₂ y Ru(tpy)Cl₃ (**40a**). Mientras el Ru(bpy)₂Cl₂ es comercial **40a** se preparó cuantitativamente al hacer reaccionar RuCl₃ y terpiridina comerciales en EtOH a reflujo (Figura 3.1).

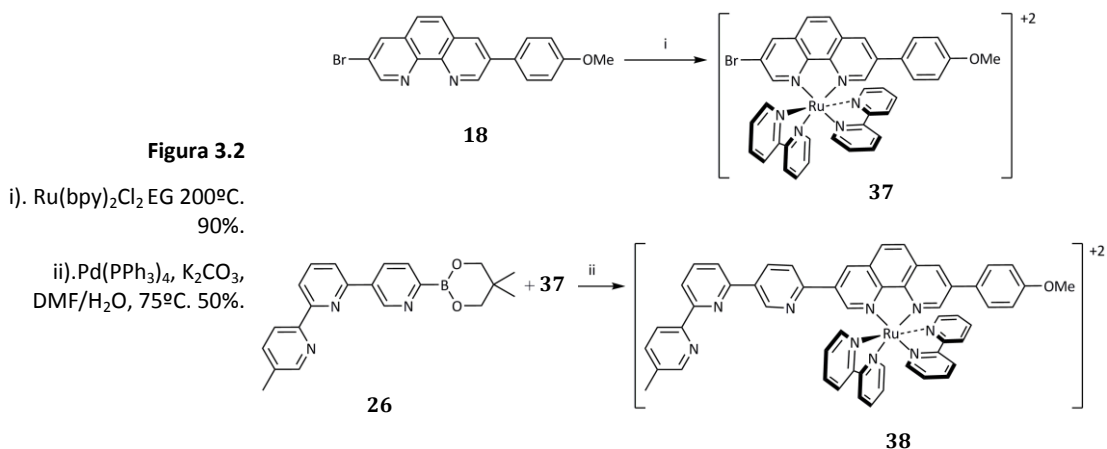


**Ru(bpy)₂Cl₂ (arriba) y M(tpy)Cl₃ (abajo)**

**Figura 3.1**

- i). EtOH refl.
- ii). EtOH refl.
- iii). A: Acetona refl., AgNO₃⁻.
- B: L, EtOH refl.

Lamentablemente en ambos casos el crudo de reacción resultó una mezcla de productos demasiado difíciles de caracterizar y mucho más de separar cromatográficamente, probablemente debido por un lado a la existencia de estructuras en las que las unidades quelantes no coordinaban los iones metálicos con todos sus átomos dadores, y la presencia de polímeros de coordinación por otro. En el caso de **39** también se intentó la síntesis en condiciones más suaves, añadiendo una sal de Ag(I) para facilitar la sustitución de los ligando cloruro, pero se obtuvieron similares resultados.³⁹ Por ello se cambió de estrategia usándose una síntesis de tipo convergente basada en el uso de reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd en la que se partió de alguno de los ligandos descritos en el Capítulo 1 (Figura 3.2).

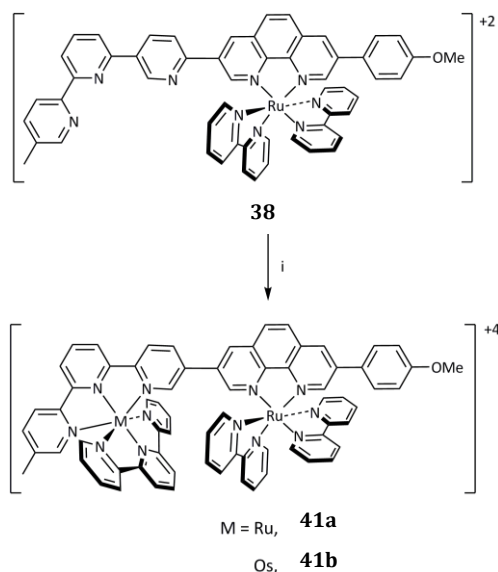


Se decidió empezar por **38** (Figura 3.2). Al no intervenir la boronilterpiridina **26** hasta la etapa del acoplamiento (Figura 3.2 abajo) se evitaban los posibles problemas de protodeboronación (ver Capítulo 1). El precursor **37** se sintetizó en etilenglicol a 150°C a partir de Ru(bpy)₂Cl₂ comercial y bromophenilferrocenolina **18**, aislándose el producto puro con un 90% de rendimiento después de tratar con KPF₆/H₂O. En la siguiente etapa dicho producto se hizo reaccionar bajo condiciones de Suzuki con boronilterpiridina **26**, obteniéndose el compuesto clave **38** tras la correspondiente purificación cromatográfica con un rendimiento del 50%. La separación cromatográfica de **38** fue especialmente complicada. Aunque las condiciones de separación más comunes para este tipo de compuestos se mostraron inadecuadas (por ejemplo CH₃CN/H₂O/KNO₃ o acetona/H₂O como eluyentes y sílica gel o alúmina como soporte), la separación se pudo llevar a cabo con éxito, utilizando CH₂Cl₂/MeOH sobre alúmina.

## Complejos de rutenio/osmio basados en oligopiridinas

El complejo **38** posee una unidad de terpiridina vacante y es un intermedio muy útil para la construcción de complejos polimetálicos basados en L. Así, a partir de **38** se sintetizaron el resto de compuestos. El complejo bimetalico de Ru **41a** se obtuvo al calentar en etilenglicol (EG) a 150°C durante una noche **38** y Ru(tpy)Cl₃ (**40a**) y aislándose con un 47% de rendimiento tras una metátesis con PF₆ y una etapa de purificación cromatográfica (Figura 3.3).

Las propiedades fotofísicas de los complejos oligopiridínicos de Ru están íntimamente relacionadas con las de los complejos de Os(II). Aunque el estado excitado de los complejos de Os con oligopiridinas es de carácter ³MLCT, la emisión se produce a energías menores que en los complejos análogos de rutenio. Este desplazamiento hacía el rojo en la emisión ha dado lugar a la búsqueda de complejos con emisiones centradas en el infrarrojo cercano o complejos heterobimetalicos de Ru y Os, en los que se ha podido estudiar la transferencia de energía desde el centro metálico basado en Ru al de Os. Dado que habíamos sintetizado previamente el compuesto **38** nos propusimos la síntesis de un complejo bimetalico mixto de Ru y Os. Así, el complejo bimetalico mixto de Ru/Os **41b** se aisló con un rendimiento del 40%, de forma análoga a como se hizo con **40a**, tras hacer reaccionar en etilenglicol a 200°C durante una noche **38** y Os(tpy)Cl₃ (**40b**). Por su lado el complejo **40b** se sintetizó con rendimiento cuantitativo a partir de (NH₄)₂OsCl₆ y terpiridina comerciales (Figura 3.3).

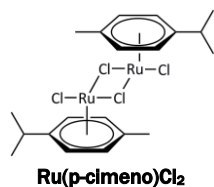


**Figura 3.3**

i). **41a**: Ru(tpy)Cl₃, EG, 150°C. 47%.

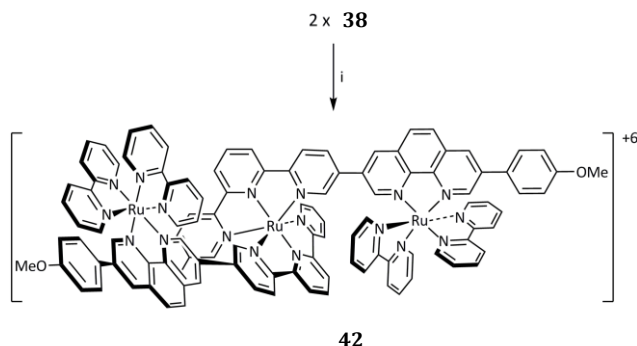
or

i). **41b**: Os(tpy)Cl₃, EG, 200°C. 40%.

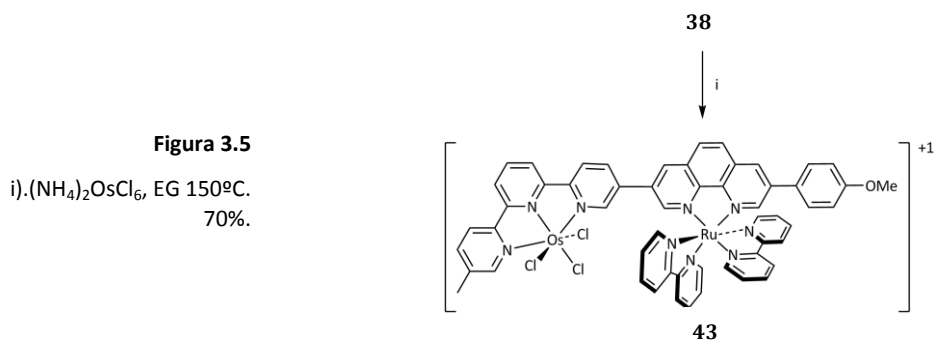


Por otro lado, el complejo **38** también podía actuar como precursor de complejos trimetálicos, para ello simplemente era necesario agrupar dos unidades de **38** alrededor de un átomo de Ru, que quedaría en el complejo final coordinado a las dos unidades de terpiridina libres. De esta forma, el complejo trimetálico de Ru **42** se aisló con un 30% tras tratar en EtOH a reflujo durante una noche cuatro equivalente de **38** con uno de dicloro rutenio(*p*-cimeno) y tras elaborar con KPF₆/H₂O y separar cromatográficamente (Figura 3.4).

**Figura 3.4**  
i). Ru(*p*-cimeno)Cl₂  
Acetona/EtOH 70°C. 30%.



Finalmente, y con la intención futura de sintetizar un compuesto análogo a **42**, pero en el que el átomo central se había sustituido por un centro de Os, y completar de esta forma la familia de compuestos sintetizados se sintetizó el compuesto de Os(III) **43** (Figura 3.5). Para ello se calentó **38** en etilenglicol a 200°C en presencia de (NH₄)₂OsCl₆ comercial aislándose el producto puro **43** con un 70%. A pesar de que los picos de MS(ES) muestran claramente la presencia de **43**. El espectro de RMN de **43** presenta algunos picos bien definidos a los desplazamientos químicos esperados, pero también algunos picos a desplazamientos anormalmente bajos. Además, no están presentes las señales correspondientes a algunos de los protones. Este comportamiento es atribuible a la presencia de un átomo de Os(III) paramagnético.⁴⁰



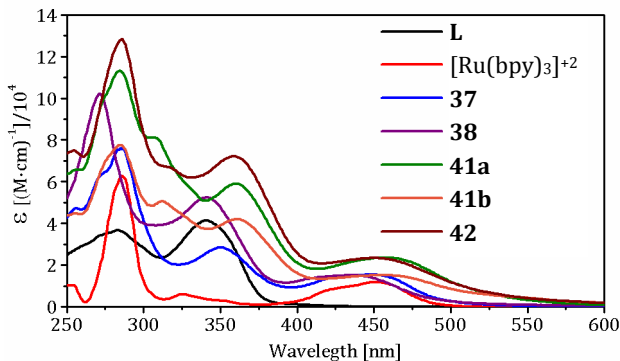
**Figura 3.5**

i). (NH₄)₂OsCl₆, EG 150°C.  
70%.

Las propiedades fotofísicas más interesantes de estos compuestos se presentarán en los siguientes apartados

### 3.1.2

#### Espectros de absorción y emisión



**Figura 3.6**

Espectros de absorción de los compuestos **L**, **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** en  $\text{CH}_3\text{CN}$  degaseado a temperatura ambiente

La Figura 3.6 muestra el espectro de absorción del ligando **L** y los complejos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** en acetonitrilo degaseado a temperatura ambiente.

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$	450	11900
$\text{Ru}(\text{tpy})_2^{+2}$	474 ²	14600 ²
$\text{Os}(\text{tpy})_2^{+2}$	698 ²	–
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{18})^{+2}$ <b>37</b>	451	15500
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})^{+2}$ <b>38</b>	435	15100
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Ru}(\text{tpy})^{+4}$ <b>41a</b>	458	23400
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Os}(\text{tpy})^{+4}$ <b>41b</b>	454	15200
$\text{Ru}((\mathbf{L})\text{Ru}(\text{bpy})_2)^{+6}$ <b>42</b>	450	23300

**Tabla 3.3**

Posición e intensidad de la banda de transferencia de carga metal ligando en los compuestos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** en acetonitrilo degaseado. Se han añadido los datos de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ ,  $\text{Ru}(\text{tpy})_3^{+2}$  y  $\text{Os}(\text{tpy})_3^{+2}$  para comparar

Los espectros de absorción de los compuestos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** presentan bandas características de los complejos metálicos de Ru(II) con ligandos oligopiridínicos. La banda ancha de absorción en torno a 450 nm se asigna a una banda de transferencia de carga metal-ligando (1MLCT). En el compuesto **41a** y **42** las absorciones debidas a los centros de Ru-bpy y Ru-tpy están solapadas y no se pueden resolver. Los datos más significativos de esta banda se recogen en la Tabla 3.3.

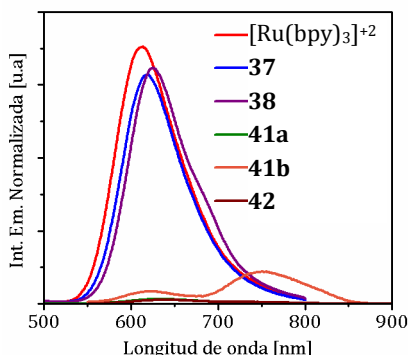
Los datos de luminiscencia para los compuestos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** se recogen en la Figura 3.6 y la Tabla 3.3. Los espectros de emisión, que resultaron ser independientes de la longitud de onda de excitación, se han escalado de acuerdo a los rendimientos cuánticos de emisión. Mientras que los compuestos **37** y **38** presentan bandas de emisión muy similares a

las del compuesto modelo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , centradas respectivamente en torno a los 618 nm ( $\Phi = 0,059$ ) y 611 nm ( $\Phi = 0,052$ ). En el compuesto bimetálico **41a** la banda de emisión centrada a 634 nm ( $\Phi < 0,0014$ ) casi ha desaparecido. Aunque la emisión es débil a temperatura ambiente, se puede estimar que se ha perdido en torno al 98% de la emisión.

**Figura 3.7**

Espectros de emisión de los compuestos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** en  $\text{CH}_3\text{CN}$  deareado a temperatura ambiente. El espectro del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  se añadió para comparar

Los espectros se han normalizado de acuerdo al  $\Phi$  de cada especie



**Tabla 3.4**

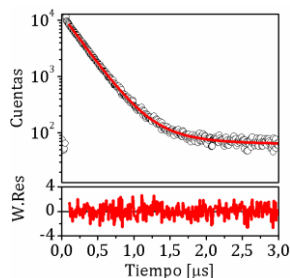
Datos de emisión para los compuestos **37**, **38**, **41a**, **41b** y **42** en acetonitrilo desgaseado a temperatura ambiente. Se han añadido los datos de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ ,  $\text{Ru}(\text{tpy})_3^{+2}$  y  $\text{Os}(\text{tpy})_3^{+2}$  para comparar

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\Phi^*$	$\tau$ [ns]**
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$	613	0,059 ²	1004
$\text{Ru}(\text{tpy})_2^{+2}$	620 ²	<0,005 ²	0,025 ²
$\text{Os}(\text{tpy})_2^{+2}$	729 ²	0,014 ²	0,27 ²
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{18})^{+2}$	<b>37</b> 618	0,059	1300
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})^{+2}$	<b>38</b> 624	0,062	1580
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Ru}(\text{tpy})^{+4}$	<b>41a</b> 634	0,0014	5,6
$(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Os}(\text{tpy})^{+4}$	<b>41b</b> 636/756	0,012	50,4(25%) y 75,3 (75 %)
$\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Ru}(\text{bpy})_2^{+6}$	<b>42</b> 635/714***	0,0035	2,1

* Las medidas se realizaron excitando a la longitud de absorción máxima de la banda ¹MLCT (Tabla 3.3). ** Las medidas se realizaron excitando a 310 nm.

***Hombro.

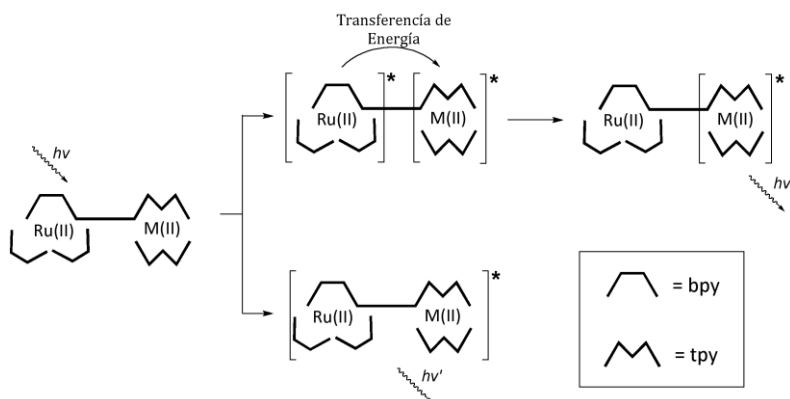
Estos datos sugieren que mientras que en los compuestos **37** y **38** la emisión se produce desde un estado ³MLCT centrado en las unidades de Ru-bpy con un tiempo de vida próximo al del compuesto modelo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , en **41a** el comportamiento es más próximo al del compuesto modelo  $\text{Ru}(\text{tpy})_3^{+2}$ , en el que la relajación no radiativa tiene mucha más importancia y el tiempo de vida del estado excitado es mucho más corto (Tabla 3.4). Este comportamiento podría deberse a que en **41a** aunque tanto las unidades de Ru-bpy y Ru-tpy absorben luz a la longitud de onda de excitación utilizada, se produce una transferencia de energía desde la unidad de Ru-bpy a la de Ru-tpy, relajando ésta última principalmente de forma no radiativa. No obstante, es posible también, que los dos



**Decaimiento de la intensidad de la fluorescencia para el compuesto 38.**

(o) Experimental y (-) Ajuste monoexponencial

cromóforos en **41a** no se comporten de forma independiente sino como un solo cromóforo gigante. ^{41,42} Ambas posibilidades están recogidas en la Figura 3.8.



**Figura 3.8**

Posibles mecanismos de relajación para un especie dinuclear basada en L y unidades de oligopiridinas

Los cromóforos se comportan de forma independiente (arriba) y como un cromóforo gigante (abajo)

Si ponemos que **41a** está compuesto por dos cromóforos interaccionantes, la constante de velocidad de la transferencia de energía entre los tripletes ( $k_{TT}$ ) de los centros de Ru-bpy y Ru-tpy, como se muestra en la Ecuación 5, se puede calcular como la diferencia entre el inverso del tiempo de vida del compuesto problema **41a** ( $1/\tau$ ) y el del compuesto modelo **38** ( $1/\tau_{REF}$ ). El valor  $k_{TT}$  para **41a** es de ca.  $1.7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

$$k_{TT} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{REF}} \quad (5)$$

Con la intención de conocer con más detalle el comportamiento de este sistema, se están realizando estudios a baja temperatura sobre los compuestos **38** y **41a** para estudiar la dependencia del valor  $k_{TT}$  con la temperatura. Aunque generalmente los centros de Ru-tpy no emiten a temperatura ambiente sí lo hacen a baja temperatura. Este tipo de estudios permitirá saber si los cromóforos en **41a** están acoplados así como estimar la importancia relativa de los procesos de relajación radiativa, no radiativa y de transferencia electrónica en este sistema.

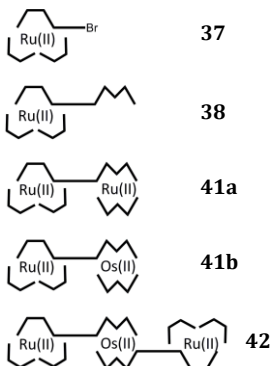
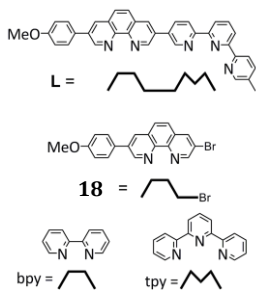
Respecto a los compuestos **41b** y **42**, por el momento sólo se ha podido obtener información parcial. El comportamiento del compuesto **42** es muy similar al de **38**, presenta una banda de absorción centrada ¹MLCT a 450 nm y una banda ³MLCT de emisión centrada a 635 nm y con un hombro a 714 nm. Por otro lado el compuesto heterometálico **41b** es especialmente interesante. Tradicionalmente han sido las diadas basadas en unidades de Ru-Os y ligandos azaaromáticos los sistemas preferidos para estudiar los procesos de transferencia de energía

intermoleculares.⁴³⁻⁴⁸ En estos sistemas el estado de menor energía para cada uno de los componentes es el ³MLCT. La unidad de Os(II) es más fácil de oxidar que la de Ru(II) y por lo tanto el estado ³MLCT está más alto en energía en el caso del Ru(II) que en el del Os(II). El Ru(II) juega el papel de dador de energía, mientras el Os(II) actúa de aceptor (Véase Figura 3.8 arriba).

El espectro de absorción de **41b** presenta las transiciones centradas en los ligandos y la banda de transferencia de carga ¹MLCT características de los complejos oligopiridínicos de Ru(II) y Os(II). La banda ¹MLCT presenta un hombro que se extiende hacia el infrarrojo y se puede adscribir a una transición ³MLCT prohibida centrada en la unidad de Os-tpy. Esta banda es reflejo del elevado acoplamiento espín-órbita asociado a la presencia del átomo pesado de Os.

Cuando se excitó el complejo **41b** a 525 nm, punto en el que la diferencia entre los coeficientes de extinción molar de los compuestos **38** y **41b** está próxima a su máximo, la absorción se debió en su mayoría a la banda prohibida ³MLCT centrada en la unidad de Os-tpy (Tabla 3.5). El perfil de emisión estuvo caracterizado por una sola banda centrada a 720 nm ( $\Phi = 0,0071$ ). Cuando se excitó la banda ¹MLCT, superposición de las bandas de absorción de las unidades de Ru-bpy y Os-tpy a 454 nm, se obtuvo un perfil de emisión con dos bandas a 636 nm y 756 nm ( $\Phi = 0,012$ ) (Figura 3.6), cuyas posiciones son similares a las de los compuestos modelo Ru(bpy)₃⁺² y Os(tpy)₂⁺² respectivamente, y que se asoció a la emisión de los centros de Ru-bpy y Os-tpy. En este caso se observó un bloqueo de la emisión desde la unidad de Ru-bpy acompañado de una sensitivación de la fosforescencia de la unidad de Os-tpy indicativa de la transferencia de energía desde el centro de Ru al de Os. Una comparación con **38** permite estimar un bloqueo de ca. 95% en la emisión desde el centro de Ru-bpy y un valor de  $k_{TT}$  de  $2,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , estando este valor dentro del rango de valores esperados en este tipo de sistemas.⁴³⁻⁴⁸

En la actualidad se están llevando a cabo los estudios necesarios para determinar los tiempos de vida de los estados excitados de los compuestos **41b** y **42**, lo que permitirá comparar el valor de la constante de transferencia de energía ( $k_{TT}$ ) con la del sistema **41a**.



**Estructura esquemática de alguno de los complejos utilizados durante este trabajo**

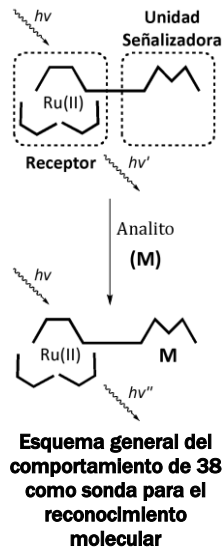


3.1.3

El ligando **38** como sonda para el reconocimiento de iones metálicos

El aumento o disminución en la luminiscencia de un compuesto en presencia de otros analitos se puede utilizar de forma práctica para el diseño de sensores químicos. Este proceso implica la construcción de moléculas con dos componentes: un sitio receptor para el sustrato y un sitio de señalización que cambiará sus propiedades luminiscentes cuando se produzca la interacción sustrato-receptor.^{49,1} Los complejos de metales de transición han sido ampliamente utilizados como *sondas luminiscentes*, debido a que su estado emisor se ve fácilmente influenciado cuando se altera el entorno estructural o electrónico del metal.⁷ Los compuestos basados en unidades de Ru(II) y oligopiridinas han demostrado ser especialmente versátiles en la construcción de sondas moleculares.

En el compuesto **38**, el centro luminiscente basado en una unidad de Ru-bpy está localizado cerca de un sitio de coordinación tridentado (tpy) accesible a otros metales, por lo que cumple los requisitos generales de una sonda molecular (veáse figura al margen). En los siguientes párrafos se repasará cómo cambian las propiedades fotofísicas de dicho compuesto en presencia de diferentes metales, así como la presencia de ácido. Los metales estudiados se presentan en la tabla Tabla 3.5.



Espectro	Efecto	Metales estudiados
Absorción	Inalterado	Cu(II), Zn(II), Co(II), Ag(I), Mg(II), Fe(II), Ni(II), TFA
Emisión*	Inalterado	Mg(II), Ag(I), TFA
	Aumento	Zn(II)
	Disminución	Cu(II), Co(II), Fe(II), Ni(II)

*Las medidas se realizaron excitando a la longitud de absorción máxima de la banda ¹MLCT, λ = 435 nm (Tabla 3.3).

Tabla 3.5

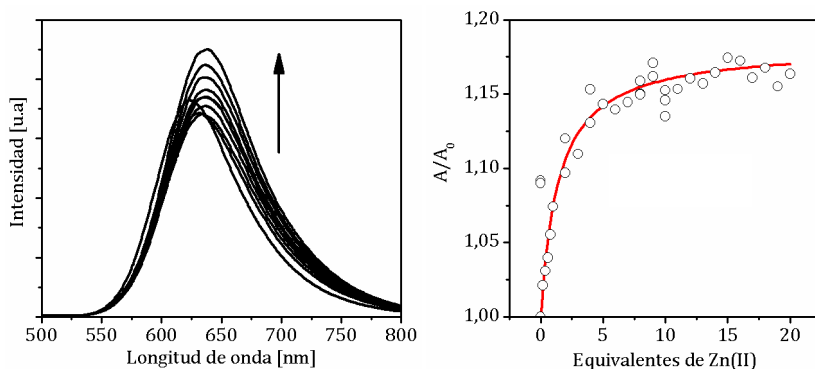
Cambios en los espectros de absorción y emisión de las disoluciones del ligando **38** valoradas con diferentes metales así como con ácido trifluoroacético (TFA)

Disoluciones acuosas de diferentes metales o ácido trifluoroacético (TFA) se añadieron a una disolución de **38** en CH₃CN/H₂O 1:1 mientras se monitorizaban los cambios en los espectros de absorción y emisión. En todos los casos los cambios en el espectro de absorción fueron despreciables, pero no así en los de emisión. Así, la fluorescencia algunas las disoluciones disminuía hasta casi desaparecer, en otras se mostraba inalterada y en el caso del Zn(II) aumentaba. Los diferentes resultados se encuentran recogidos en la Tabla 3.5.

Figura 3.9

Valoración de una disolución de **38** ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{ZnCl}_2$ .

Cambios en el espectro de emisión (izquierda) y evolución del área bajo la curva (derecha) en función de los equivalentes de  $\text{Zn(II)}$  añadidos. (o) experimental, (-) ajuste.



Cuando se añadieron cantidades crecientes de  $\text{Zn(II)}$  a una disolución del compuesto **38** el espectro de absorción permaneció casi inalterado, no así el máximo de de emisión que experimentó un ligero desplazamiento batocrómico de 624 nm a 638 nm. Adicionalmente la intensidad de emisión, considerada como el área bajo la curva ( $A$ ), aumentó progresivamente desde su valor inicial ( $A_0$ ) hasta que alcanzó un máximo, manteniéndose luego constante (Figura 3.9).

Tabla 3.6

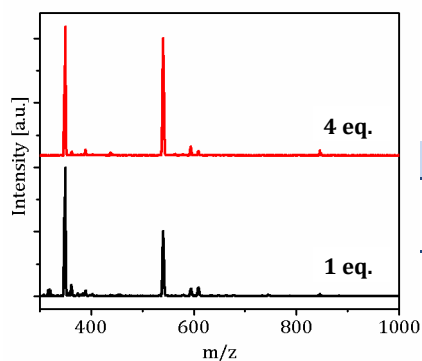
Datos de interés para las especies **38** y **38-Zn**

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\Phi^*$		$\tau$ [ns]*	
		$\text{CH}_3\text{CN}/\text{dear.}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{dear.}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$
Ru(L) <b>38</b>	624	0.062	0.050	1580	294
Ru(L)-Zn** <b>38-Zn</b>	638	0.083	0.056	2096	430

* Longitud de onda de excitación 435 nm. **10 equivalente de  $\text{Zn(II)}$ .

Con el fin de ganar más de conocimiento sobre el comportamiento de **38** en presencia de las diferentes especies, se repitieron las valoraciones pero sustituyendo **38** por  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ . Nuevamente el espectro de absorción permaneció inalterado en todos los casos. Todos los metales que habían causado una disminución en la emisión del ligando **38**, lo hicieron también en la del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ . Este hecho se puede explicar por el efecto del átomo pesado¹. En el caso de  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Mg(II)}$  y TFA, los espectros de emisión y absorción de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , al igual que en el caso del ligando **38**, quedaron inalterados. Esto mismo ocurrió con el  $\text{Zn(II)}$  en el caso del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , mientras que en el caso del ligando, la progresiva adición de cantidades crecientes de  $\text{Zn(II)}$  producía un progresivo desplazamiento hacia el rojo del máximo de emisión, acompañado de un aumento en el rendimiento cuántico de la emisión. Estos datos parecen indicar que, la coordinación de un catión  $\text{Zn(II)}$  por parte de la unidad de terpiridina libre en **38** produce una estabilización del estado  $^3\text{MLCT}$ , mientras que el

$^1\text{MLCT}$  permanece inalterado, quedando por lo tanto el espectro de absorción inalterado y el de emisión desplazado batocrómicamente. La estabilización del estado  $^3\text{MLCT}$  produce también un aumento en la diferencia de energía entre los niveles  $^3\text{MC}$  y  $^3\text{MLCT}$ , con lo que la relajación no radiativa a través del estado  $^3\text{MC}$  se ve menos favorecida y el rendimiento cuántico para la emisión desde el estado  $^3\text{MLCT}$  crece. Este aumento en la separación energética justifica, no solo un aumento en el rendimiento cuántico, sino también, el aumento en el tiempo del tiempo de vida de la emisión. Mientras **38** posee un  $\tau = 294$  ns en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  1:1, la especie  $[\mathbf{38}\text{-Zn}]$  presenta uno de  $\tau = 430$  ns. Éste y otros datos se recogen en la Tabla 3.6. Este comportamiento no es extraño y ha sido observado por otros autores en compuestos similares.^{41,50-52}



<i>m/z</i>	Asignación
350	$\{\text{Zn}(\mathbf{38})\text{Cl}\}^{+3}$
542	$\{\text{Zn}(\mathbf{38})\text{Cl}_2\}^{+2}$

**Figura 3.10**

MS(ES) de una disolución de **38** ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  con diferentes cantidades de  $\text{ZnCl}_2$ .

**Tabla 3.7**

Asignación para los picos más interesantes

Los cambios espectroscópicos pueden, por tanto, atribuirse a la unión del  $\text{Zn}(\text{II})$  al quelato basado en una unidad de terpiridina. En principio podríamos esperar complejos de estequiometría M:L 1:1 ó 1:2. Para identificar la composición de los complejos formados se realizaron estudios de espectrometría de masas mediante electroespray. En todas las mezclas de reacción analizadas se observaron claramente señales correspondientes a complejos de estequiometría 1:1 y de fórmula  $[\text{Zn}(\mathbf{38})(\text{A})_n]^{+(4-n)}$  (A = anión) sin que en ningún caso se detectaran cantidades significativas de especies de tipo  $\text{ML}_2$ . En la Tabla 3.7 y la Figura 3.10 se muestra el espectro de masas de dos disoluciones de  $\text{ZnCl}_2\text{-}\mathbf{38}(\text{PF}_6)_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  1:1 con distintas concentraciones de Zn. Estas observaciones sugieren que un complejo de estequiometría 1:1 es el que predomina en todo el rango de concentraciones.

La curva de la valoración luminiscente de la derecha de la Figura 3.9 se puede analizar de acuerdo a la Ecuación 6 suponiendo un equilibrio sencillo entre el compuesto **38** libre y el complejo de Zn(II) de tipo 1:1⁵¹

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1 + \left(\frac{A_\infty}{A_0}\right) \cdot K \cdot C_{Zn}}{1 + K \cdot C_{Zn}} \quad (6)$$

Dónde,  $A$  y  $A_0$  son las áreas bajo la curva de la parte izquierda de la Figura 3.9 en presencia y en ausencia de Zn(II).  $A_\infty$  es el área a una concentración de Zn(II) infinita,  $K$  es la constante de formación de complejos para el equilibrio:  $Zn(II) + \mathbf{38} \rightleftharpoons Zn\text{-}\mathbf{38}$  y  $C_{Zn}$  la concentración de Zn(II) en cada momento. A partir de la Ecuación 6 se estimó mediante un ajuste por mínimos cuadrados un valor de  $A_\infty/A_0 = 1.18$  y un valor de la constante de formación de complejos de  $K = 1.6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Este valor está dentro del rango de valores que cabría esperar para la formación de un complejo 1:1 entre terpiridinas y Zn(II).⁵³

### 3.2

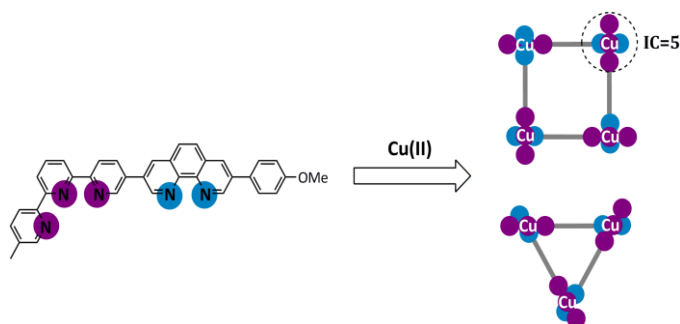
#### Arquitecturas supramoleculares basadas en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina

El hecho de que **L** incorpore un sitio de coordinación bidentado y otro tridentado, en principio, reduce el número de metales que se pueden usar para obtener estructuras cíclicas homometálicas cerradas como las mostradas en la Figura 3.11.

**Figura 3.11**

Algunas de las posibilidades que ofrece el ensamblado de **L** en torno a iones Cu(II).

Se han considerado sólo polígonos de tipo entrecruzado



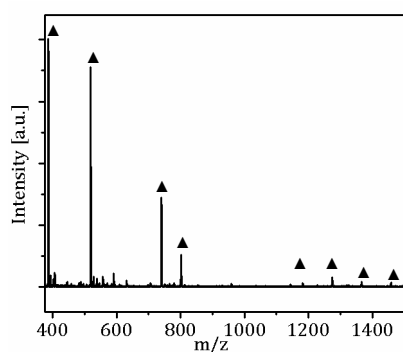
Así, los más adecuados parecían ser aquellos capaces de dar entornos de coordinación pentacoordinados con ligandos N-dadores basados en unidades de piridina. El Cu(II) cumple esta condición ya que tiene una marcada tendencia a formar estructuras con  $IC = 5$  (geometría de

## Arquitecturas supramoleculares basadas en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina

piramide de base cuadrada) o IC = 6 (geometría octaédrica con distorsión Jahn-Teller

^u). Además, la habilidad del Cu(II) para formar complejos pentacoordinados en los que intervienen tanto unidades de fenantrolina como de terpiridina⁵⁴ ha sido ampliamente explotada para la preparación de motores moleculares como ya se ha visto en el Capítulo 1.

Con la intención de obtener polígonos moleculares preparamos una mezcla estequiométrica de **L** y Cu(OAc)₂ en metanol a temperatura ambiente. En unos minutos obtuvimos una disolución verde brillante. Se añadió KPF₆ acuoso a la mezcla y se recogió el polvo verde resultante por filtración. Tanto las disoluciones metanólicas diluidas (ca. 5·10⁻⁶ M) con estequiometría Cu(II)/**L** 1:1, como aquellas con el mismo contenido en cobre obtenidas a partir de la redisolución en acetonitrilo del polvo verde resultante de la metátesis con KPF₆, se analizaron por MS(ES) a voltajes bajos. En ambos casos se obtuvieron espectros muy limpios dominados por los picos correspondientes a una especie trinuclear de Cu(II)-**L**.



<i>m/z</i>	Asignación
386	{[Cu ₃ L ₃ ](PF ₆ )} ⁺⁵
519	{[Cu ₃ L ₃ ](PF ₆ ) ₂ } ⁺⁴
740	{[Cu ₃ L ₃ ](PF ₆ ) ₃ } ⁺³
801	{[Cu ₃ L ₃ ]K(PF ₆ ) ₄ } ⁺³
1183	{[Cu ₃ L ₃ ](PF ₆ ) ₄ } ⁺²
1275	{[Cu ₃ L ₃ ]K(PF ₆ ) ₅ } ⁺²
1367	{[Cu ₃ L ₃ ]K ₂ (PF ₆ ) ₆ } ⁺²
1457	{[Cu ₃ L ₃ ]K ₃ (PF ₆ ) ₇ } ⁺²

**Figura 3.12**

10V MS(ES) de una disolución en CH₃CN de Cu/**L** 1:1; 5·10⁻⁶ M en **L**

**Tabla 3.8**

Asignación para algunos de los picos más interesantes (▲)

El espectro de una de las disoluciones obtenidas tras la redisolución del polvo verde, así como la asignación^v de los picos más importantes, se presentan en la Figura 3.12 y la Tabla 3.8. En éstas se ven claramente los

^u Los iones Cu(I) tienen una configuración electrónica *d*⁹, que en presencia de un campo de ligando débil y octaédrico origina un término fundamental degenerado (E). Según el teorema de Jahn-Teller, este sistema degenerado no es el más estable energéticamente y debe evolucionar hacia otro más distorsionado y estable, en el que se haya perdido la degeneración.

^v A lo largo de este trabajo, la confirmación inequívoca de la carga *z* de cada pico se hizo bajo condiciones de alta resolución. En todos los casos se obtuvo un patrón de picos monisotópicos bien resueltos y separados 1/*z* Da entre sí.

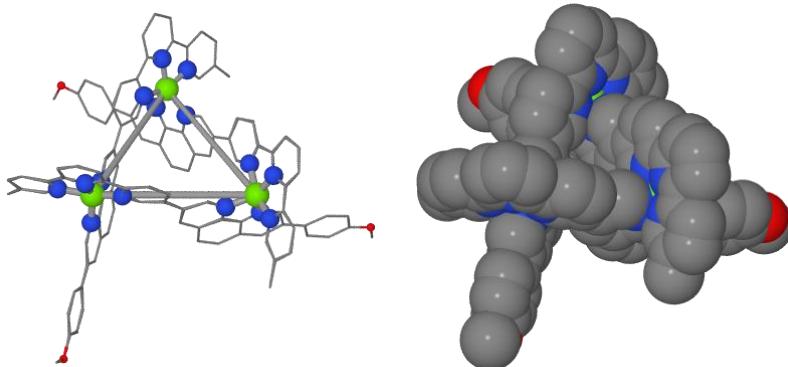
picos atribuidos a especies relacionadas con la especie  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]^{+6}$  (**44t**). Se detectaron también algunas señales mucho menos intensas debidas a especies solvatadas de tipo  $[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PF}_6)_n]^{+(6-n)}$  resultantes de la pérdida de un ligando.

Estos datos apuntan a que la especie **44t** sea probablemente un trímero cíclico, con una estructura no coplanar entrecruzada (véase Figura 2.6). En el triángulo molecular, el ligando ditópico lineal **L** adoptaría una conformación transoíde. Una posible estructura para **44t** se representa en la Figura 3.13.

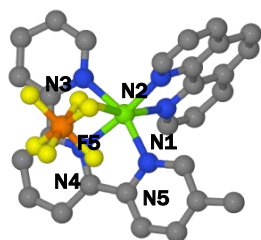
**Figura 3.13**

Representación esquemática de la estructura propuesta para el catión  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]^{+6}$  (**44t**)

Mostrando el triángulo formado por 3 átomos de  $\text{Cu}^{+2}$  (izquierda). Modelo de llenado espacial (derecha)



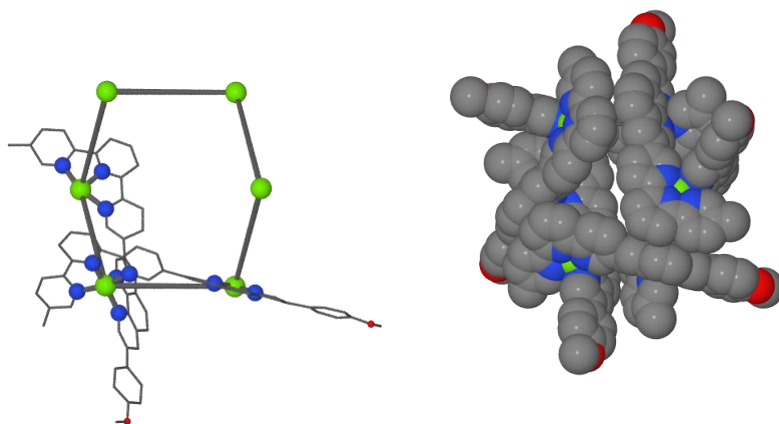
Al recrystalizar de acetonitrilo el sólido verde obtenido tras la rápida adición de  $\text{KPF}_6$  sobre una mezcla de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{L}$  1:1, fue posible obtener un polvo policristalino a partir del cual pudieron separarse monocristales de suficiente calidad para su estudio por difracción de rayos X. Los datos de difracción permitieron identificar el metalociclo **44h**. La estructura cristalina de **44h**( $\text{PF}_6$ )₁₂ contiene el catión hexamérico  $[\text{Cu}_6\text{L}_6(\text{PF}_6)_6]^{+6}$ . Este catión está formado por seis centros de  $\text{Cu}(\text{II})$  con coordinación [5+1]. Cada metal está enlazado a una terpiridina y una fenantrolina que pertenecen a dos ligandos diferentes, de tal forma que los grupos metoxifenilo giran en la misma dirección (Figura 3.14 y Figura 3.15). La esfera de coordinación del  $\text{Cu}(\text{II})$  se completa con un anión  $\text{PF}_6^-$  débilmente coordinado. El resultado es una esfera de coordinación octaédrica altamente distorsionada. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por una terpiridina y uno de los nitrógenos de la fenantrolina, con distancias tan cortas como 1,93(6) Å. Estas cuatro posiciones ecuatoriales no son perfectamente coplanares. El átomo de  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentra desviado unos 0,16(2) Å hacia el átomo de nitrógeno de la fenantrolina restante situado a una distancia del átomo de  $\text{Cu}(\text{II})$  de



**Representación de la coordinación de los átomos de Cu en el catión  $[\text{Cu}_6(\text{L})_6(\text{PF}_6)_6]^{+6}$**

2,20(6) Å, que es la que cabe esperar para el eje elongado del octaedro. La posición axial opuesta, ocupada por un anión  $\text{PF}_6^-$  posee una distorsión mucho mayor con una distancia Cu-F de 2,70(6) Å. (Véase figura al margen).

Los ligandos se disponen en una configuración cisoide, arriba y abajo del plano medio del hexámero, dando lugar a un polígono molecular de tipo paralelo, en contraste con la estructura propuesta para **44t**. La terpiridina y la fenantrolina están giradas en un ángulo diedro de 52(1)°. Por su parte, todos los aniones  $\text{PF}_6^-$  coordinados se encuentran localizados en el exterior del hexámero estando la cavidad del anillo ocupada por otros seis aniones  $\text{PF}_6^-$  no coordinantes. Los cobres se alternan por encima y por debajo del plano medio de la molécula con un ángulo Cu-Cu-Cu de 96(1)°.

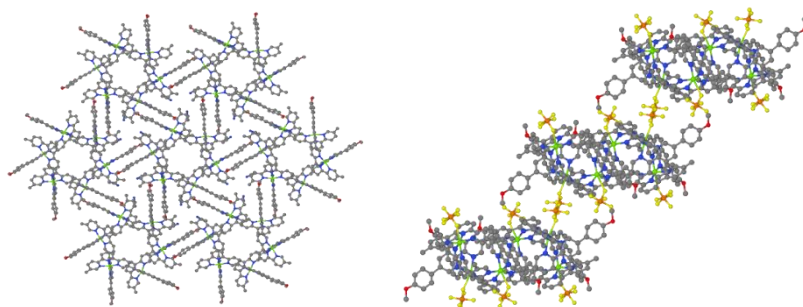


**Figura 3.14**

Representación esquemática del catión  $[\text{Cu}_6\text{L}_6]^{+12}$  (**44h**)

Hexágono formado por los 6 átomos de  $\text{Cu}^{+2}$ . 4 de los ligandos se han omitido por claridad (izquierda). Modelo de llenado espacial (derecha)

Como consecuencia de las restricciones geométricas impuestas por **L**, los quelatos muestran ligeras desviaciones de la planaridad perfecta, con ángulos de torsión para la terpiridina (N1-C5-C6-N2) de 2,7(1)° y 3,5(1)° para la fenantrolina (N2-C10-C11-N3).



**Figura 3.15**

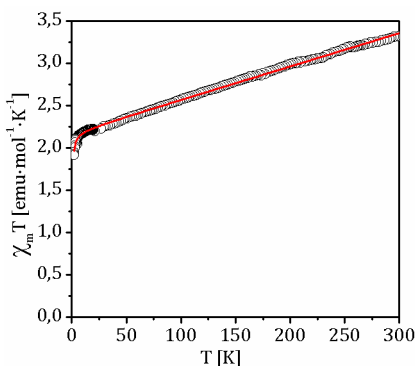
Vista desde arriba del empaquetamiento de las unidades **44h** a lo largo del plano *ab* (izquierda)

Vista lateral de las diferentes capas en **44h**( $\text{PF}_6$ )₁₂

Los cationes están organizados formando láminas en el plano  $ab$  con un empaquetamiento hexagonal, (Figura 3.15 izquierda). Las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los grupos metoxifenilo  $\pi$ -dadores, que apuntan hacia el exterior de la cavidad y las unidades de fenantrolina  $\pi$ -aceptoras de los macrociclos vecinos, probablemente contribuyen al ordenamiento 2D de los cationes (distancia C-C no covalente más corta 3,95(6) Å, distancia centroíde-centroíde media 3,95(6) Å). La vista lateral del empaquetamiento cristalino muestra un apilamiento de los metalociclos con una separación media de 12,83(6) Å. Los cationes hexaméricos de capas adyacentes no están eclipsados, sino con el patrón que cabe esperar para un grupo espacial puntual: un desplazamiento de una capa con respecto a la otra a lo largo de los ejes  $a$  y  $b$  de  $1/3$ . (Figura 3.15 derecha).

**Figura 3.16**

Susceptibilidad magnética del polvo policristalino obtenido por evaporación lenta de una mezcla estequiométrica de **L** y Cu(II). La línea representa el ajuste a la ley de Curie-Weiss



Con la intención de determinar si existe algún tipo de interacción magnética entre los átomos de Cu(II) ( $S = \frac{1}{2}$ ) se llevaron a cabo medidas estáticas de susceptibilidad magnética sobre una muestra policristalina de **44h**(PF₆)₁₂. Los datos experimentales en el intervalo 150–300 K se ajustaron a una ley de Curie-Weiss,^w  $\chi = C/(T - \theta) + TIP$  ( $TIP = 3,9 \cdot 10^{-3}$  emu·mol⁻¹). El valor obtenido para la constante de Curie (2,2 emu·mol⁻¹), concuerda perfectamente con el valor de espín solo esperado para la suma de 6 iones Cu(II) no interaccionantes ( $C_{so} = 2,25$  emu·mol⁻¹). El pequeño

^w En ausencia de interacciones magnéticas apreciables todos los sistemas con espines desapareados se comportan como paramagnetos y su susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) por encima de su temperatura crítica varía con la temperatura de acuerdo a la ley empírica de Curie-Weiss  $\chi = C/(T - \theta) + TIP$ . Dónde  $\chi$  se define como la razón entre la magnetización ( $M$ ) y el campo magnético aplicado ( $H$ ),  $C$  es la constante de Curie que en ausencia de interacciones magnéticas tenderá  $C_{so} \approx N \frac{1}{2} S(S+1)$ , ( $N$  = número de centros magnéticos),  $\theta$  es la constante de Weiss que está relacionada con la intensidad de las interacciones intermoleculares en el sistema y  $TIP$  es una contribución independiente de la temperatura.



valor de la constante de Weiss  $\theta = -0,3 \text{ K}^{-1}$ , es indicativo de la ausencia de interacciones magnéticas apreciables entre los espines vecinos  $S = 1/2$ , en total concordancia con la gran distancia Cu-Cu (8,44(6) Å) fijada por L. (Figura 3.16).

El hecho de que la estructura hexamérica **44h** no haya sido detectada en disolución está motivado probablemente por la mayor estabilidad en disolución de la especie trimérica **44t**. En principio, complejos de mayor nuclearidad se ven favorecidos a concentraciones más altas.⁵⁵ Este aspecto también se probó al estudiar por MS(EI) disoluciones en CH₃CN conteniendo una mezcla de Cu(II)/L 1:1 con una concentración de ca.  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , lo que supone un aumento de dos órdenes de magnitud con respecto a la usada en la Figura 3.12. Se obtuvo nuevamente un espectro dominado por la presencia del compuesto trinuclear **44t**. A pesar de ello, se pudieron observar algunos picos nuevos atribuibles a especies del tipo  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{+4}$ ,  $[\text{Cu}_3\text{L}_4]^{+6}$ ,  $[\text{Cu}_4\text{L}_4]^{+8}$ , aunque en ningún caso especies hexanucleares (Figura 3.17 y Tabla 3.9). En este caso, se pueden observar muchos aductos con iones acetato provenientes de la reacción de metátesis.

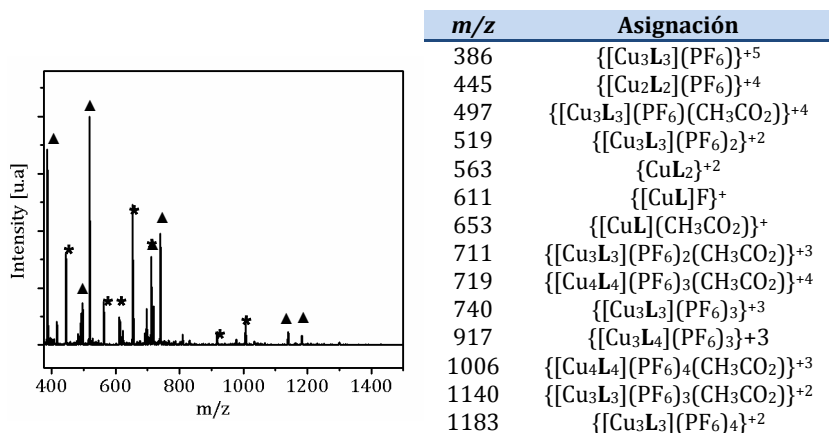


Figura 3.17

10V MS(ES) de una disolución en CH₃CN de Cu/L 1:1;  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en L

Tabla 3.9

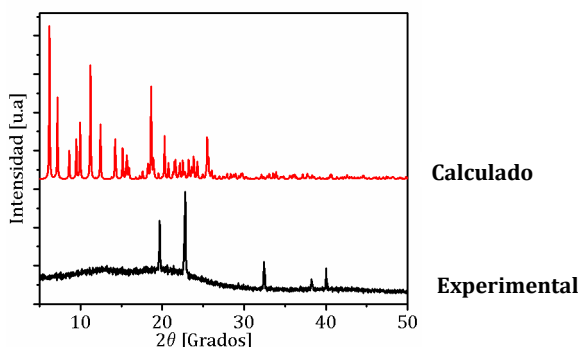
Asignación para algunos de los picos más interesantes: (▲) trímero, (*) otros

Que a concentraciones mayores siga predominando la especie trimérica **44t** es especialmente interesante pues la obtención de triángulos moleculares es difícil, y en general, siempre se obtienen mezclados con polígonos de mayor número de lados, por lo que el número reducido de trabajos en los que se ha conseguido la formación exclusiva de un triángulos moleculares es muy reducido.⁵⁶

La Figura 3.18 muestra el espectro de difracción de rayos X del polvo obtenido mediante precipitación rápida de mezclas Cu(II)/**L** 1:1 en metanol tras la adición de KPF₆. El espectro confirma que en esta muestra el hexámero está ausente. A pesar de la baja cristalinidad de la muestra se observaron algunos picos en el patrón de difracción claramente diferentes de los esperados para **44h**(PF₆)₁₂. Este resultado está de acuerdo con los datos de MS(EI) donde especies de nuclearidad menor a 6, esencialmente 3 (**44t**), predominan en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

**Figura 3.18**

Espectro de difracción de rayos X del sólido obtenido después de la adición de un exceso de KPF₆ a una mezcla estequiométrica 1:1 de Cu(OAc)₂/**L** en metanol (ca. 5·10⁻³ M)  
Experimental (arriba) y calculado para **1**(PF₆)₁₂ (abajo)

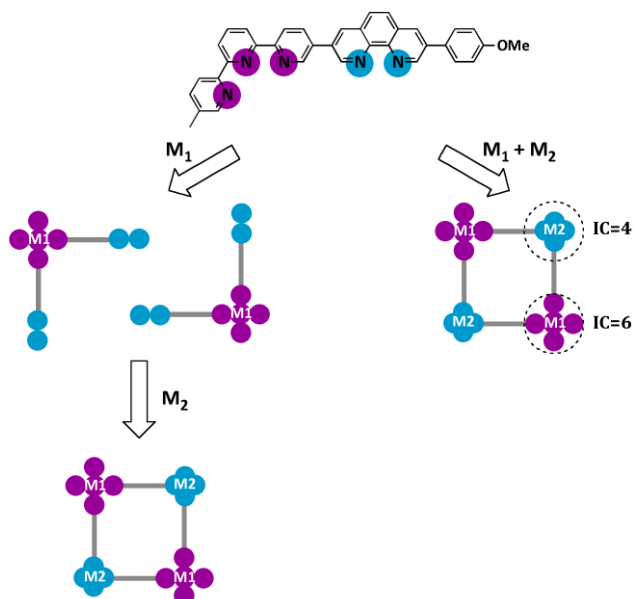


Una vez construido nuestro primer polígono molecular, nuestra atención se desplazó hacia otros metales como Cd y Zn que, en principio, también son capaces de dar IC = 5⁵⁷ y que, al igual que el Cu(II), habían sido empleados con éxito en la construcción de sistemas enhebrados relacionados con los presentados en el Capítulo 1.⁵⁸⁻⁶¹ A pesar de sus similitudes, al estudiar por EM(ES) disoluciones de muestras estequiométricas 1:1 de los metales Cd(OTf) o Zn(OTf) y de **L** a diversas concentraciones, preparadas análogamente al sistema de Cu(II), sólo se observaron mezclas más o menos complejas de varias especies de baja nuclearidad. El estudio por RMN de estas mismas disoluciones sólo mostró espectros con picos extraordinariamente anchos, sin ningún tipo de señal bien definida o acoplamiento nuclear apreciable. Esto parece sugerir que las mezclas de Cd(II) o Zn(II) con **L** consisten en una serie de productos de diferentes estequiometrias que se interconvierten entre sí con rapidez en la escala de tiempos del RMN.

Una vez examinada la posibilidad de formar complejos de **L** con metales con IC = 5 para la formación de un polígono molecular homometálico, nos pareció interesante seguir estudiando su química de coordinación y tratar de aprovechar la presencia de dos quelatos

## Arquitecturas supramoleculares basadas en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina

diferentes en su estructura para tratar de obtener estructuras cíclicas heterometálicas.

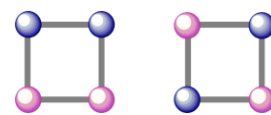


**Figura 3.19**

Posibles estrategias para construcción de cuadrados moleculares heterometálicos usando el ligando heteroditópico L.

Mediante la formación de de esquinas inertes (izquierda) y basado en el uso de sitios de reconocimiento diferenciados (derecha)

Mientras la construcción de cuadrados moleculares homometálicos, y en general, de cualquier polígono molecular homometálico se basa en el autoensamblaje de un ligando ditópico y un ion metálico apropiado, la síntesis de cuadrados heterometálicos requiere de procedimientos especiales, pues en principio son posibles tanto las disposiciones *sin* como *anti* (véase figura al margen). La obtención de cuadrados con disposición *sin* requiere del uso de al menos dos ligandos diferentes, por ejemplo en lo que se ha dado en llamar la estrategia HETPHEN.^{62,63} Una posible estrategia para la obtención de cuadrados con disposición *anti* consiste en utilizar un ensamblaje secuencial. Por ejemplo, se pueden utilizar ligandos homoditópicos (no obstante, también es posible el uso de ligandos heteroditópicos) para generar un complejo “vértice” cinéticamente inerte de tipo  $[M_1L_2]^{+n}$ . En este complejo restarían dos sitios de coordinación desocupados, que se combinarían en la siguiente etapa con un segundo metal para ensamblar una estructura heteroditópica de tipo  $[(M_1M_2)_2L_4]^{+m}$  (Figura 3.19 izquierda). La combinación de metales  $M_1 = Ru(II)$  u  $Os(II)$  y  $M_2 = Fe(II)$  ha sido utilizada con este propósito.⁶⁴ Otra estrategia para la obtención de cuadrados *anti* utiliza ligandos heteroditópicos capaces de discriminar entre iones metálicos en función de sus preferencias



**Dos cuadrados moleculares heterometálicos. Isómeros *sin* (derecha) y *anti* (izquierda)**

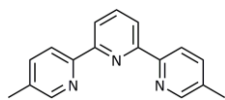
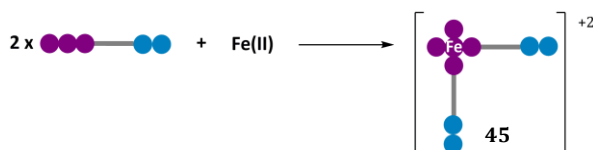
estereoelectrónicas (Figura 3.19 derecha). Este procedimiento ha permitido sintetizar cuadrados mixtos basados en Zn(II) y Cu(I).⁶⁵

Aunque **L**, permitiría el uso de ambas estrategias para la construcción de cuadrados heterometálicos *anti*, las dificultades en la síntesis del complejo mononuclear Ru(**L**)₂ (**39**), en el que el rutenio coordina dos unidades de terpiridina pertenecientes a dos ligandos diferentes, ya se han comentado. Por ello, decidimos centrarnos en la segunda estrategia. Así, los vértices de nuestro cuadrado estarían ocupados por un metal coordinando octaédricamente a dos unidades de terpiridina, quedando los dos vértices restantes ocupados por otro metal que coordinase dos fenantrolinas tetraédricamente (Figura 3.19 derecha).

Los metales preferidos cuando se buscan coordinaciones tetraédricas en complejos del tipo [M(phen)₂]⁺ⁿ son Cu(I) y Ag(I).⁶⁶ En cambio, las terpiridinas coordinan a casi todos los metales de transición de forma octaédrica. Para alcanzar nuestro propósito fue necesario elegir un metal que formara complejos más estables con terpiridinas que Cu(I) y Ag(I), pero que a la vez fuesen lo suficientemente lábiles como para permitir el autoensamblaje y que la mezcla alcanzara finalmente el equilibrio termodinámico. La estabilidad de los complejos de [Fe(tpy)₂]⁺² es conocida desde hace mucho tiempo y la química de coordinación del Fe(II) con terpiridinas ha sido ampliamente estudiada. Decidimos comprobar si era posible la construcción de cuadrados mixtos de tipo [(M₁M₂)₂L₄]⁺⁶ con M₁ = Fe(II), M₂ = Ag(I).

Figura 3.20

Síntesis del fragmento clave [Fe(L)₂]⁺² (**45**)



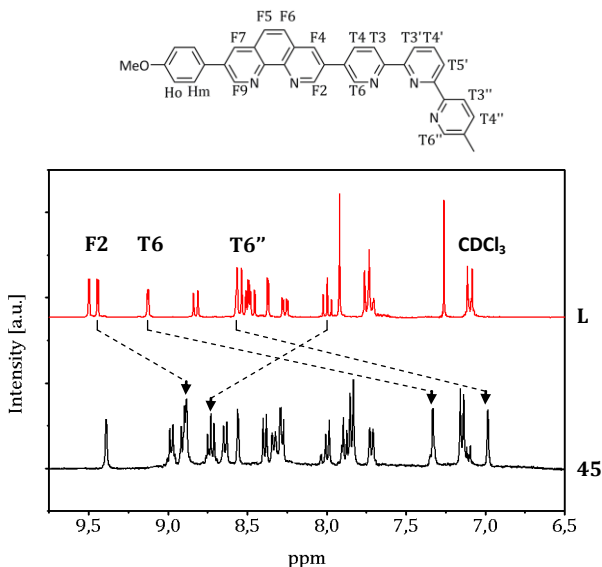
13

5,5'-Dimetilterpiridina

Como primer paso hacia la construcción de polígonos suprametalomoleculares heterolépticos usando el ligando heteroditópico **L**, decidimos sintetizar el complejo [Fe(L)₂]⁺² (**45**). Para ello se llevó a reflujo una mezcla de Fe(SO₄)₂ y dos equivalentes de **L** en acetona/agua. Una posterior reacción de metátesis con KPF₆ permitió asilar un sólido rojo que, tras su análisis por RMN y MS(EI) se identificó como [Fe(L)₂](PF₆)₂ (Figura 3.20), aunque se observó en disolución la presencia de alguna otra especie minoritaria. Mediante estudios de RMN mono- y bidimensionales en acetonitrilo y comparando con los espectros de

## Arquitecturas supramoleculares basadas en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina

[Fe(**13**)₂](PF₆)₂ y **L**, pudimos concluir que en **45**(PF₆)₂ el Fe(II) estaba coordinado a dos unidades de terpiridina y era capaz de discriminar entre los dos quelatos presentes en **L**.



**Figura 3.21**

Detalles de los espectros ¹H RMN de los compuestos **L** (300MHz, CDCl₃) y **45** (300MHz, CD₃CN)

La Figura 3.21 muestra los desplazamientos característicos de algunos de los protones de los compuestos **45** y **L**. Mientras que en **45** los protones de la terpiridina T₆ y T₆'' aparecen a campos más altos que en **L**, y el protón T₄' está más desapantallado, los protones de la unidad de fenantrolina permanecen esencialmente inalterados al pasar de **L** a **45** con la notable excepción del protón F₂ dada su proximidad con el centro metálica. Este hecho confirmaría la presencia de un átomo de Fe(II) exclusivamente unido a dos terpiridinas.

Parecía por tanto, que nuestro primer módulo para la construcción del cuadrado molecular estaba listo. Curiosamente y para nuestra sorpresa, en alguna de las muestras analizadas por MS(EI), también aparecían picos que se podían asignar a un complejo de estequiometría [Fe₅L₆], sobre el que volveremos más adelante.

En el siguiente paso se acoplaron dos fragmentos de [Fe(L)₂]⁺² (**45**) usando dos iones adicionales. Al adicionar un equivalente de Ag(PF₆) sobre una disolución de [Fe(L)₂](PF₆)₂ y rotavaporar, se aisló un sólido rojo que no fue posible caracterizar mediante RMN. Sin embargo, estudios de MS(EI) nos permitieron identificar las especies mayoritarias [Fe₂Ag₂L₄]⁺⁸ (**46t**) y [FeAgL₂]⁺⁴ (**46d**), así como alguna otra especie mucho

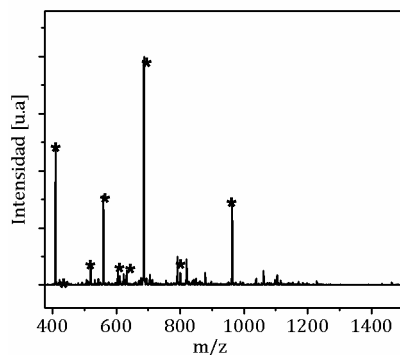
más minoritaria (Figura 3.22 y Tabla 3.10). Se obtuvieron idénticos resultados al mezclar Ag(I)/Fe(II)/L en proporción 1:1:2.

**Figura 3.22**

10V MS(ES) de una disolución en CH₃CN de Ag/Fe/L 1:1:2; 3·10⁻³ M en L

**Tabla 3.10**

Asignación para algunos de los picos más interesantes

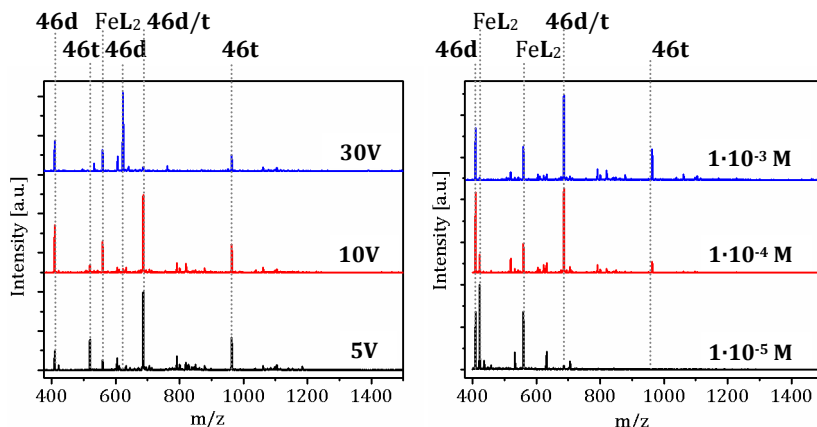


m/z	Asignación
410	[FeAgL ₂ ] ⁺³
423	{[H ₂ FeL ₂ ](PF ₆ ) ⁺³ }
521	{[Fe ₂ Ag ₂ L ₄ ](PF ₆ ) ⁺⁵ }
560	[FeL ₂ ] ⁺²
605	{[Fe ₂ AgL ₅ ](PF ₆ ) ⁺⁵ }
623	{[FeAgL ₂ ](F) ⁺² }
687	{[FeAgL ₂ ](PF ₆ ) ⁺² }
792	{[Fe ₂ Ag ₂ L ₄ ](PF ₆ ) ⁺⁴ }
792	{[Fe ₂ AgL ₅ ](PF ₆ ) ⁺⁴ }
963	{[Fe ₂ Ag ₂ L ₄ ](PF ₆ ) ⁺³ }

La existencia en disolución de varias especies de diferente nuclearidad que se interconvierten rápidamente entre sí, podría explicar la presencia de picos anchos y mal definidos en los espectros de RMN. Por el momento ha sido imposible la obtención de monocristales de suficiente calidad para poder completar la caracterización estructural, pero el hecho de que en los espectro de masas sólo hayan podido ser identificadas las especies de estequiometría [Fe_xAg_yL_z]^{+2x+y} **46d** y **46t**, hace pensar que el cuadrado molecular (con un conformación *anti*) es la mayoritaria, aunque en disolución pudieran estar presentes especies que se intercambian rápidamente en la escala de tiempo del RMN.

**Figura 3.23**

MS(ES) de una disolución de Ag/Fe/L 1:1:2 en CH₃CN a diferentes voltajes y una concentración de 3·10⁻³ M en L (izquierda) y diferentes concentraciones y un voltaje de 10V (izquierda)

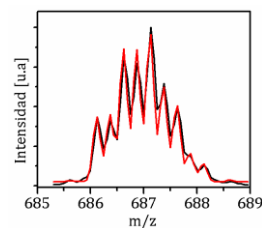


Intrigados por saber si la especie dinuclear **46d**, presente en el masas junto a la tetramérica **46t**, era un producto de la fragmentación del tetramero **46t** (**46t**→2 x **46d**), o si tenía una existencia real en disolución, como parecía apuntar el RMN, se estudiaron por MS(ES) varias

disoluciones con concentraciones de **L** de entre  $1 \cdot 10^{-3}$  M y  $1 \cdot 10^{-5}$  M y a voltajes entre 5 y 30 V. Si **46d** era un producto resultante de la fragmentación de **46t**, el uso de voltajes bajos al realizar los espectros de MS(ES) debería reducir la cantidad en que éste se forma durante el proceso de ionización.

Cuando se usó un valor de voltaje de 30V, los picos más intensos se pudieron atribuir a especies relacionadas con **46d** o la especie  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{+2}$  (Figura 3.23); aun así fue posible detectar un pico asignado a la especie  $\{[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4](\text{PF}_6)_3\}^{+3}$  a  $m/z$  963. Estos datos apoyarían la formación de **46t** para dar lugar a **46d**. Cuando el voltaje se redujo a 10V, fue posible observar señales tanto relacionadas con **46d** como con **46t**; al reducir aún más el voltaje se apreció un aumento apreciable de la señal a  $m/z$  521  $\{[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4](\text{PF}_6)\}^{+5}$ , aunque siguió viéndose a  $m/z$  419 una señal atribuida a **46d**. Esto parece indicar que **46d** realmente está presente en disolución, aunque en una proporción minoritaria a la concentración de trabajo usada, independientemente de la presencia de **46t**. Por tanto, **46d** no sólo es producto de la fragmentación de **46t**, sino que ambos están en equilibrio en disolución. Teniendo en cuenta que las especies de mayor nuclearidad se ven favorecidas a concentraciones altas,⁵⁵ deberíamos ver una disminución de **46t** con respecto a **46d** al aumentar la dilución. Este hecho se observa claramente en la Figura 3.23, dónde podemos ver como las señales atribuidas a **46t** llegan casi incluso a desaparecer en las muestras lo suficientemente diluídas.

Especialmente interesante para observar estos efectos es el pico a  $m/z$  687 originado a partir de las contribuciones de las especies  $\{[\text{FeAgL}_2](\text{PF}_6)\}^{+2}$  y  $\{[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4](\text{PF}_6)_2\}^{+4}$ . Sus perfiles isotópicos permiten aislar las contribuciones de cada una de ellas a la intensidad total del pico mediante un ajuste por mínimos cuadrados. En la Tabla 3.11 se recoge cómo varía la identidad de la especie mayoritaria ( $\{[\text{FeAgL}_2](\text{PF}_6)\}^{+2}$  (**46d**) o  $\{[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4](\text{PF}_6)_2\}^{+4}$  (**46t**) así como algunas estimaciones numéricas obtenidas a partir del pico a  $m/z$  687 en función de la concentración y el voltaje usados.



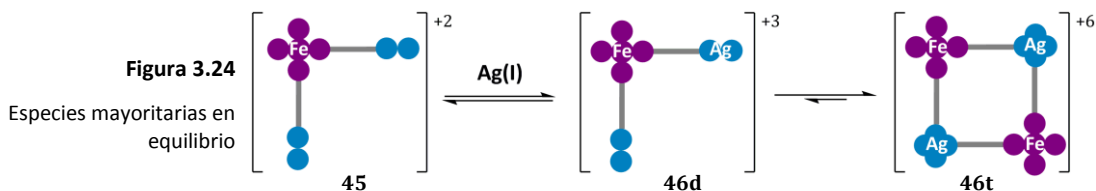
Ajuste de uno de los picos a  $m/z$  687. (–) Experimental, (—) ajustado

**Tabla 3.11**

Diferentes especies mayoritarias de acuerdo al perfil isotópico del pico a  $m/z$  687 junto con algunas estimaciones numéricas (entre parentesis) obtenidas mediante ajuste por mínimos cuadrados

	5V	10V	30V
$1 \cdot 10^{-3}$ M	<b>46t</b> (90%)	<b>46t</b> (84%)	<b>46d</b> (91%)
$1 \cdot 10^{-4}$ M	<b>46t</b>	<b>46t</b> (71%)	<b>46d</b>
$1 \cdot 10^{-5}$ M	<b>46d</b>	<b>46d</b> (96%)	<b>46d</b>

Resumiendo, aunque la especie **46d** puede formarse a partir de la fragmentación de **46t**, probablemente ésta existe también en disolución. **46d**, **46t** y  $[\text{Fe}(\text{L})_2]$  son las especies mayoritarias en todos los intervalos de concentración utilizados, mientras **46t** domina a concentraciones lo suficientemente altas (Figura 3.24).

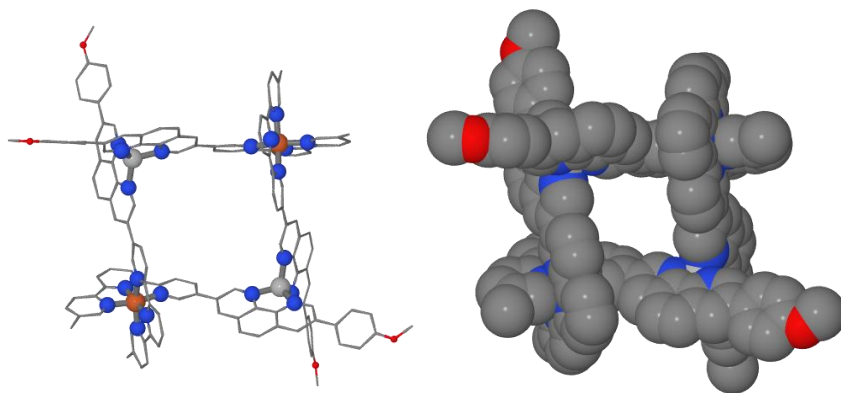


Pasemos ahora a especular sobre la posible estructura de **46t**. Aunque no ha sido posible la obtención de monocristales de suficiente calidad, modelos moleculares apoyan una estructura cerrada en la que los ligandos adoptan una conformación entrecruzada de acuerdo a la Figura 3.25.

**Figura 3.25**

Representación esquemática de la estructura propuesta para el catión  $[\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{L}_4]^{+6}$  (**46t**)

Mostrando el cuadrado formado por los dos átomos de  $\text{Fe}^{+2}$  y los dos átomos de  $\text{Ag}^+$  (izquierda). Modelo de llenado espacial (derecha)



En el caso de **46d** aunque lo más tentador sería pensar en una estructura cerrada, si suponemos la coordinación octaédrica como la más probable para el  $\text{Fe}(\text{II})$ , y dado que la proporción  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Ag}(\text{I})/\text{L}$  es 1:1:2, debemos pensar que el  $\text{Fe}(\text{II})$  coordinara dos terpiridinas de forma



## Arquitecturas supramoleculares basadas en un conjugado de 3,5-fenantrolina/terpiridina

bistridentada y que los planos de las terpiridinas quedaran formando un ángulo diedro de aproximadamente  $90^\circ$ . Esto hace que sea imposible la formación de una estructura cerrada. Nos inclinamos, por tanto, por una estructura de tipo abierto en la que una de las unidades de fenantrolina libres en  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{+2}$  (**45**) coordinaría un átomo de plata adicional.

Hemos visto cómo cuando se hacen reaccionar 2 equivalentes de **L** con uno de  $\text{FeSO}_4$  el producto mayoritario que se obtiene es **45**. Si se sigue mediante RMN la evolución de una disolución en la que la relación  $\text{L}/\text{Fe}(\text{II})$  va disminuyendo desde 2 hasta aproximadamente 1, se observan señales anchas y mal definidas que se pueden asignar a una mezcla de **45** y un producto desconocido que se hace mayoritario cuando la relación  $\text{L}/\text{Fe}(\text{II})$  es próxima a uno.

Un análisis por MS(ES) de algunas de estas muestras (ca.  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  M) reveló la presencia de **45** junto a un compuesto con estequiometría  $[\text{Fe}_5\text{L}_6]$  **47**. Esta observación nos empujó en una siguiente etapa a sintetizar en un solo paso **47**, de forma análoga a como se hizo con **45**, pero mezclando esta vez  $\text{FeSO}_4$  y **L** en relación 5:6. Tras intercambiar al anión  $\text{SO}_4^-$  por  $\text{PF}_6^-$  se aisló **47**( $\text{PF}_6$ )₁₀, como un sólido rojo que se caracterizó mediante RMN y MS(ES).

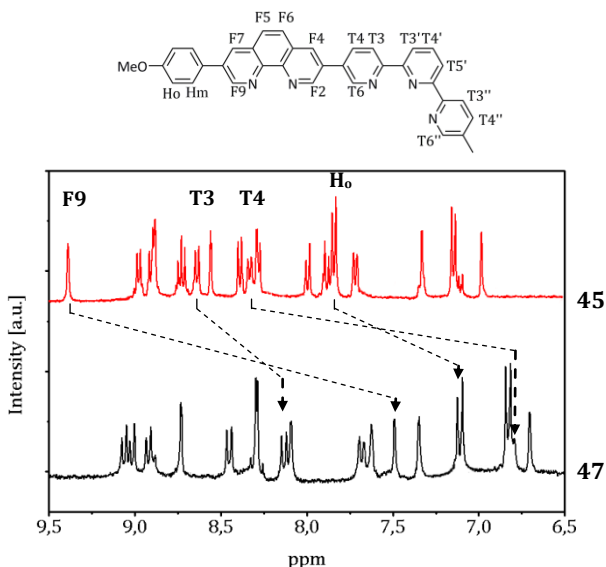


Figura 3.26

Detalles del espectros  $^1\text{H}$ RMN de los compuestos **45** y **47** (300MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ). En los espectros la concentración de **L** se mantuvo en torono a  $10^{-3}$  M

En el espectro de RMN de **47** se puede observar una señal para cada uno de los protones presentes. Esto implica que todas las fenantrolinas y terpiridinas tienen idénticos entornos de coordinación. Cuando se

comparan los espectros de RMN de los compuestos  $[\text{Fe}(\mathbf{L})_2]^{+2}$  (**45**) y  $[\text{Fe}_5\mathbf{L}_6]$  (**47**), se puede ver como en ambos casos la mayoría de las señales correspondientes a las unidades de terpiridina no presentan diferencias apreciables, si exceptuamos los protones T3 y T4 que son los que se encuentran más próximos a la fenantrolina, apareciendo estos desplazados hacia campos más bajos. Los protones de la fenantrolina en **47** están mucho más apantallados que en el caso de **45**. Este desplazamiento, junto a los experimentados por T3 y T4 estarían de acuerdo con la presencia de un átomo de Fe(II) coordinado a la fenantrolina, desplazándose las señales a campos más bajos como ya ocurriera con los protones T6 y T6'' en **45** con respecto a los de **L** (Figura 3.26). Estos datos, junto a los espectros de MS(ES) hacen pensar que **47** es una especie altamente simétrica y además la mayoritaria en disolución.

Lamentablemente, por el momento, no ha sido posible la obtención de monocristales de suficiente calidad de este sólido para permitir su estudio por difracción de rayos X. A pesar de ello, y teniendo en cuenta ciertas restricciones estereoelectrónicas, se puede llegar a proponer una estructura de tipo caja para **47**.

Por un lado si se compara el espectro de RMN de **47** con el de **45**, parece que en este caso tanto las unidades de terpiridina como de fenantrolina están coordinadas a un metal. Por otro lado, el número de señales de RMN indica que se trata de una especie de elevada simetría. Pensando en una especie de tipo cerrado y, si suponemos como hasta ahora que las unidades de terpiridina van a estar formando complejos de tipo  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{+2}$ , nos quedarían dos átomos de Fe(II) que deberían enlazar 3 moléculas de **45**. El resultado sería una caja con estructura de bipirámide trigonal en la que los vértices apicales estarían formados por dos unidades trisbidentadas de  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+2}$ , quedando el resto de vértices ocupados por unidades bistridentadas de tipo  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{+2}$ . (Figura 3.27).

El hecho de que se haya observado acoplamiento NOE^x entre los protones T6 y F4 apunta a que **L** adopta una disposición transoide en la

---

^x En RMN la transferencia de la polarización de espín entre poblaciones nucleares de espín diferentes mediante relajación transversal se conoce como Efecto Nuclear Overhauser (NOE). A diferencia del acoplamiento entre espines, el NOE se da a través del espacio y no a través de los enlaces. Por lo tanto los átomos que estén cerca en el espacio experimentarán NOE.

estructura. Esta circunstancia está apoyada por el uso de modelos moleculares. La estructura propuesta para **47** se muestra en la Figura 3.28.

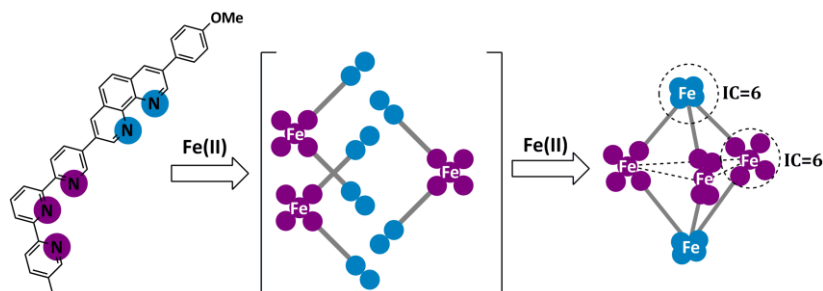


Figura 3.27

Estructura propuesta para **47**

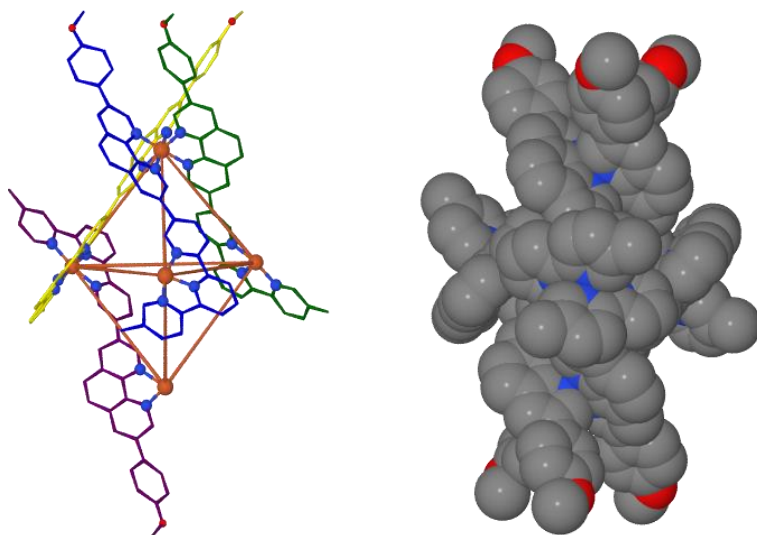


Figura 3.28

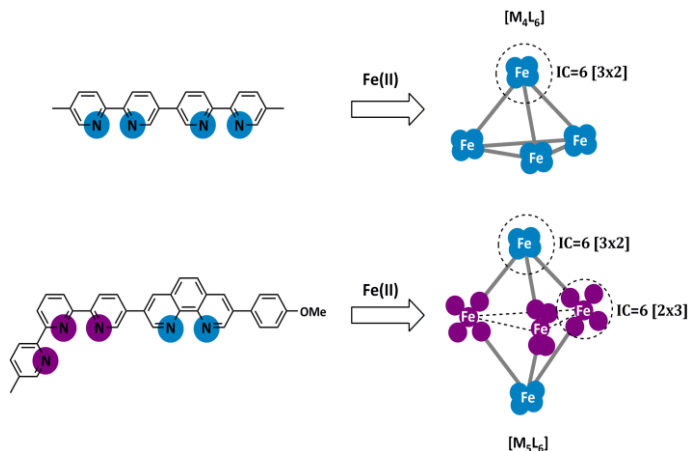
Representación de la estructura propuesta para el catión  $[\text{Fe}_5\text{L}_6]^{+10}$  (**47**).

Mostrando la caja formada por los 5 átomos de  $\text{Fe}^{+2}$ , 2 de los ligandos se han omitido por claridad (izquierda). Modelo de llenado espacial (derecha)

Esta arquitectura se puede entender como una extensión de las estructuras tetraédricas de tipo  $[\text{M}_4\text{L}_6]$ : por ejemplo, las 5,5''-dimetil-2,2':5,5'':2'',2'''-cuaterpiridinas forman estructuras de tipo  $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{+8}$  en presencia de Fe(II),³⁷ en estas cajas los vértices del tetraedro están ocupados por átomos de Fe(II) que forman complejos trisbidentados (Figura 3.29). Si se substituyeran en dos unidades de  $[\text{M}_4\text{L}_6]$  tres centros trisbidentados por otros bistridentados se obtendría la estructura propuesta para **47**.

Figura 3.29

Comparación entre las cajas moléculares de tipo  $[M_4L_6]$  y  $[M_5L_6]$



En principio cualquier metal capaz de dar IC = 6 debería ser capaz de ensamblar estructuras de tipo  $[M_5L_6]$  con L. Por ello, se probó a repetir la síntesis de **47** pero sustituyendo el  $FeSO_4$  por otras sales de metales de transición como  $CoCl_2$  y  $NiCl_2$ . Experimentos preliminares de RMN realizados sobre estas disoluciones, mostraron señales extremadamente anchas y mal definidas. Por otro lado, en los espectros de MS(ES) sólo pudimos identificar señales atribuibles a especies de baja nuclearidad. Esto datos apuntan hacia la presencia en disolución de mezclas más o menos complejas de productos de estequiometría mal definida y que se interconvierten entre sí con mucha rapidez, en la escala de tiempos de RMN.

## 4

**Conclusiones / Conclusions**

Se ha conseguido la construcción de sistemas mono-, di- y trinucleares incorporando el ligando **L** y Ru(II) o Os(II). La construcción de los diferentes complejos se ha llevado a cabo por pasos, sintetizándose **L** a partir del precursor **37** que ya incorporaba un átomo de Ru(II) en su estructura.

Se han estudiado las principales propiedades fotofísicas de la mayoría de los nuevos complejos sintetizados. De entre todos ellos, especialmente interesante es el caso del complejo dinuclear de Ru **41a** y la díada mixta de Ru/Os **41b**, en el que la unidad de Ru-tpy se ha sustituido por una de Os-tpy, en los que se ha podido estudiar los procesos de transferencia de energía entre los diferentes centros metálicos.

Se ha puesto también a prueba la utilidad de **38** como sonda para el reconocimiento molecular, observando que en presencia de Zn(II) las propiedades fotofísicas de **38** se ven modificadas, aumentando el rendimiento cuántico de emisión y desplazándose su emisión batocromicamente. Este comportamiento se debe a la complejación de Zn(II) por parte de la unidad de terpiridina libre para formar complejos Zn(II)-**38** de estequiometría 1:1. Lamentablemente el reconocimiento de Zn(II) por parte de **38** no ha resultado ser selectivo, quedando la emisión del complejo de Zn(II)-**38** bloqueada en presencia de otros metales de transición como el Fe(II), Co(II) o Ni(II).

Por otro lado y aunque en principio el uso de un ligando heteroditópico como **L** limita la construcción de polígonos moleculares homometálicos a aquellos basados en metales con IC = 5, en este capítulo, se ha demostrado que **L** ofrece también la posibilidad de construir varias arquitecturas supramoleculares basadas en metales con IC = 4-6.

Así, se ha construido y caracterizado por RMN y MS(ES) **44t**, el primer triángulo molecular basado en un ligando heteroditópico y Cu(II). Se ha demostrado que la especie **44t** es la mayoritaria en disolución. Sin embargo, la especie hexamérica **44h** es la más estable en estado sólido. **44h**(PF₆)₁₂ se ha caracterizado satisfactoriamente por difracción de rayos X y medidas de susceptibilidad magnética. Su estructura consiste en un

hexágono molecular de tipo no coplanar, en el que los iones metálicos están unidos a dos ligandos diferentes a través de las unidades de fenantrolina y terpiridina; completa la geometría octaédrica altamente distorsionada un anión  $\text{PF}_6^-$  débilmente coordinado. **L** es además capaz de ensamblarse para dar cuadrados heterometálicos en presencia de  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{Ag(I)}$ , como así lo indican los datos de RMN y MS(ES) de **46t**. Finalmente, cuando se mezcla  $\text{Fe(II)/L}$  en proporción 5:6 los datos de RMN y MS(EI) apuntan a la formación de una caja con estructura de bipirámide trigonal y estequiometría  $[\text{M}_5\text{L}_6]$  **47**, que se añadiría a la familia de cajas moleculares ya existentes. **47** sería el primer ejemplo de una caja no coplanar de estequiometría 5:6. La caja **47** es una extensión de las de estequiometría 4:6, donde la presencia del ligando heteroditópico **L** juega un papel fundamental a la hora de determinar la estructura final de la construcción supramolecular.

*We have succeeded in the stepwise construction of mono-, di- and trinuclear metal complex incorporating the ligand **L** and the Ru(II) or Os(II) cation. Their photophysical properties have been also studied. Among them diruthenium complex **41a** and Ru-Os complex **41b**, in which the Ru-tpy unit in **41a** have been substituted by a Os-tpy unip, are specially interesting for the study of energy transfer processes between metallic centres.*

*The performance of complex **38** for sensing a number of metallic ions have been also tested. In the presence of Zn(II) ions complex **38** emission is bathochromically shifted and quantum yield and lifetime enhanced due to the formation of a **38-Zn** 1:1 complex where Zn(II) cation is complexed by the remaining free terpyridine unit in **38**. Unfortunately complexation have turned out to be non-selective.*

***L** has also been tested as a bridging ligand for the construction of different supramolecular metallostructures. The first molecular triangle based in a heteroditopic ligand and Cu(II) **44t** have been reported. Whilst the trimeric specie **44t** is the predominant in solution hexameric complex **44t** is the predominant in the solid state. Its structure consists of a molecular no-coplanar hexamer in which each copper is bonded to two different ligand by means of a terpyridine and a phenanthroline plus a weak coordinated  $\text{PF}_6^-$  anion. The formation of a heterometallic molecular square in the presence of  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  and **L** **46t** have been proven by RMN and MS(ES) studies. Finally, when  $\text{Fe(II)/L}$  are mixed in a 5:6 proportion a molecular  $[\text{M}_5\text{L}_6]$  cage **47** is formed.*

## 5

## Perspectivas y trabajo fututo / Perspectives and Future Work

Actualmente, se está trabajando en la completa caracterización del complejo bimetálico de Ru/Os **41b** y del complejo trimetálico de Ru **42**. Esperamos obtener así, más información sobre los procesos de emisión y transferencia de energía. Además, se están llevando estudios a baja temperatura sobre el complejo bimetálico de Ru **41a** que permitirán una evaluación de la importancia relativa de los diferentes procesos de desactivación, tanto radiativa como no radiativa, en dicho complejo. Por otro lado sería interesante ampliar la familia de compuestos sintetizados, por ejemplo con un compuesto análogo al compuesto mononuclear de Ru **38**, pero en el que el átomo de Ru(II) no residiera sobre la unidad de fenantrolina de **L**, sino sobre la terpiridina. Este complejo permitiría obtener información adicional sobre el proceso de transferencia de energía en **41a**.

En el caso de los sistemas suprametalomoleculares, por el momento, se han explorado los IC más corrientes para la construcción de estructuras supramoleculares basadas en **L**. Es de esperar que la introducción de algunas modificaciones enriquezca la familia de estructuras obtenidas. Hemos visto al estudiar los complejos homometálicos de Cu(II) **44t** y **44h** cómo las interacciones y estructuras presentes en el estado sólido son diferentes a las encontradas en disolución. Aunque se ha conseguido cristalizar un hexámero, en principio cualquier otro polígono es posible. La sustitución del anión  $\text{PF}_6^-$  por otros aniones diferentes pueda conducir a otras estructuras. Se propone concretamente el uso de aniones de gran tamaño que puedan encajar dentro de la cavidad formada por los ligandos del metalociclo **44h**. Los polioxometalatos son moléculas aniónicas de elevada estabilidad y riqueza en cuanto a tamaños, cargas y composiciones. Este hecho, unido a la amplia experiencia atesorada por nuestro grupo en estos sistemas, los hacen candidatos ideales para este propósito.

Por otra parte, un esfuerzo importante se ha de concentrar en la obtención de cristales de los compuestos que, por el momento, se han caracterizado en disolución. Este es el caso de los complejos de Fe(II) **46t**

y **47**. En el caso de **46t** se puede tratar, además, de sustituir Ag(I) por Cu(I) ampliando más la familia de compuestos sintetizados, o tratar de utilizar los conocimientos adquiridos en la síntesis de los complejos fotoluminiscentes **38-42** para construir polígonos moleculares heterometálicos con propiedades fotofísicas interesantes (Figura 3.19).

Por último, una oportunidad muy atractiva de estos cationes polinucleares es la de tratar de organizarlos sobre superficies para formar rejillas y otras nanoestructuras. Para ello se van a aprovechar las interacciones electrostáticas entre una superficie funcionalizada con una monocapa cargada negativamente y estos complejos catiónicos. Otra posibilidad sería la funcionalización de **L** con algún grupo capaz de interactuar con las superficies de trabajo, por ejemplo, grupos tiol y oro o cadenas alquílicas largas y grafito.

*The complete characterization of the bimetallic Ru/Os-complex **41b** and trimetallic Ru-complex **42** is currently in progress. These information along with the low-temperature studies of the photophysical properties of complex **41a** that are also in progress will allow us to estimate the relative importance of the different relaxation processes.*

*In the case of the molecular metallostructures we are studying the effect in the geometry of the resultant architectures of the substitution of Cu(II), Fe(II) and Ag(I) cations as well as PF₆⁻ anions by other metals and anions. The use of high volumen anions if proposed, for instance polyoxometalates whose stability and versatility is well know. Experimental effort is also directed to the obtention of solid state structures which have not been obtained yet. Deposition of the metallocycles over surfaces offers the possibility of obtaining 2D structures with well defined shapes that can be used as a templates for the ordering of secondary systems.*



## 6

## Experimental Section

**MATERIALS AND GENERAL METHODS:** Absorption spectra were obtained using a Shimadzu UV-2501PC spectrophotometer. Emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer LS50B spectrometer equipped with a Hamamatsu R928 red-sensitive detector. For quantum yields and lifetime measurements optical diluted samples in the range 400-500 nm were used. Quantum yield were measured according to literature procedures using  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  as standard.⁶⁷ Luminescence lifetime measurements were performed by employing a Spectra Physics Nd:YAG frequency-tripled, Q-switched laser as the excitation source, coupled in a right-angled configuration with an Oriel iCCD. Laser, power was measured as 30 mJ/20 ns pulse. For the calculation of  $\epsilon$ , we have considered the trimer, the tetramer and the  $\text{F}_5\text{L}_6$  cage as the predominant species in solution. This leads to a concentration of  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M. IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 FTIR spectrophotometer as KBr pellets in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  frequency range.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX spectrometer at 300 MHz. When acquiring compounds **45**, **47** and **46d/t** and **47** data, sample tube concentration was set to *ca.*  $1 \cdot 10^{-3}$  M. ES-mass spectra were obtained with a Waters Micromass ZQ spectrometer in the positive ion mode. The extraction cone voltage was set to 10 V to avoid fragmentations. High-resolution mass spectra (FAB) were recorded on a VG-AUTOESPEC spectrometer in the positive ion mode. Unambiguous confirmation of the charge  $z$  of each peak was done under high resolution conditions. In all the cases, a well-resolved isotopic pattern consisting of monoisotopic peaks separated by  $1/z$  Da was obtained. Exact masses were calculated with CambridgeSoft ChemBioDraw Ultra 11.0. Magnetic susceptibility measurements of **44h** were performed on a polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL-5 susceptometer equipped with a SQUID sensor. The susceptibility data were corrected from the diamagnetic contributions as deduced by using Pascal's constant tables. DC data were collected in the range 2-300 K with an applied field of 1000 G, and a magnetization curve was acquired up to 5 T at 2 K. EDAX microanalysis was performed on a Philips XL-30 SEM using a 20kV electron beam at a working distance of

10mm. Elemental analyses were determined by Servicio Central de Soporte a la Investigación of Universidad de Valencia.

**CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS:** A greenish-single crystal of compound **44h**(PF₆)₁₂ was collected by hand, fixed on a 100 μm MicroMount and mounted on a Nonius-Kappa CCD single crystal diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  nm.) at 180(2) K. The crystal structure was solved by direct methods using the program *SIR97*,⁶⁸ followed by Fourier synthesis and refined on  $F^2$  with *SHELXL-97*.⁶⁹ All crystallographic plots were obtained by using the *CrystalMaker* program. All non-hydrogen atoms were located after successive Fourier difference maps. The H atoms were located in their calculated positions, with their thermal parameters fixed to be 50% larger than those of the atoms to which they are bound. The PF₆⁻ anions showed disorder regarding the orientation of the F atoms. This disorder was treated by fixing the P–F distances. Different orientations of the octahedra were allowed, resulting in several F atoms with occupancies less than one. Only the heavier atoms, Cu and P, could be refined anisotropically. Several single-crystals were essayed and diffracton intensity was found to be very weak ( $\theta_{max} \sim 20.5^\circ$ ), probably induced by the loss of interstitial solvent molecules. This point did not allow for the obtention of higher quality crystallographic data. CCDC 633699 contains the supplementary crystallographic data.

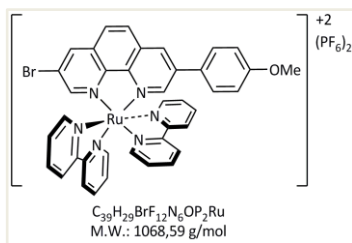
**X-RAY POWDER** profile was collected with a Siemens d-500 X-ray diffractometer (Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda_\alpha = 1.54184$  Å) at 293(2) K. The sample was grounded and mounted on a flat sample plate. Typically, profiles were collected as step scans in the  $5^\circ < 2\Theta < 50^\circ$  range with a step size of  $0.02^\circ$ . Powder diffraction pattern was simulated with the Crystal Diffract software; (CrystalMaker Software, Oxford, 2006).

**TITRATIONS:** A  $1 \cdot 10^{-5}$  M CH₃CN/H₂O 1:1 solution of the Ru(II) complex **38** was prepared and the absorbance and emission luminiscente were measured. To this solution were aliquots of  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$  M aqueous solutions of ZnCl₂, Cu(NO₃)₂, Mg(SO₄), NiCl₂, FeSO₄, CoCl₂, CrCl₂, AgNO₃ or trifluoroacetic acid. Absorbances and fluorescences were then recorded. Change in the total volumen was kept below 10% in all experiments.

**SYNTHESIS:** All the solvent and reagents were of analytical grade purity and commercially available. CH₂Cl₂ and CH₃CN were distilled from

## EXPERIMENTAL SECTION

CaCl₂ when required while DMSO and DMF were dried over 4Å molecular sieve. All ruthenium complexes were recrystallized by iPr₂O vapor diffusion over acetone or CH₃CN before any photophysical measurement was performed. Argon N5 atmosphere and overnight oven-dried material were used when required.

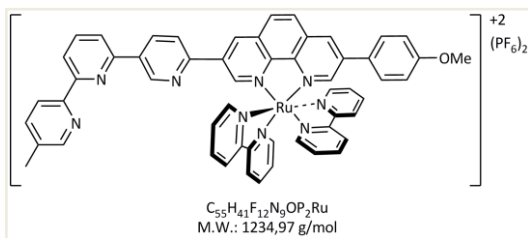
**(bpy)₂Ru (18)(PF₆)₂****(37)(PF₆)₂**

3-Bromo-8-(p-methoxyphenyl)-1,10-phenanthroline (**18**) (0.37 g, 1.0 mmol), ruthenium(II) cis-bipyridine dichloride monohydrate (0.48 g, 1.0 mmol) and ethylene glycol (25 mL) were heated under Ar atmosphere at 150°C overnight. 50 mL of aqueous

KPF₆ were added. The resulting precipitate was filtered under suction and used without further purification. (Orange solid. 0.99 g, 90%).

**¹H NMR** (CD₃CN, 300 MHz): 8.82 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.77 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.55-8.45 (m, 4H), 8.28 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.14-7.97 (m, 6H), 7.85-7.80 (m, 2H), 7.65-7.60 (m, 2H), 7.52-7.42 (m, 4H), 7.28-7.20 (m, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H).

**HRMS(ES):** *m/z* {**37**}⁺ 389.05 calcd. 389.30, {**37**(PF₆)⁺ 923.03 calcd. 923.35.

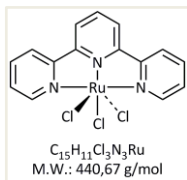
**[(bpy)₂Ru(L)](PF₆)₂****(38)(PF₆)₂**

Ruthenium derivative **37** (1.1 g, 1.0 mmol), 5-neopentyl glycolatoboril-5''-methyl-2,2':6',2''-terpyridine (**26**) (0.37 g, 1.0 mmol), Pd[(PPh)₃]₄ (0.092 g, 0.080 mmol), K₂CO₃ (0.69 g, 5.0 mmol), DMF (30 mL) and water (1.2 mL) were degassed and heated under Ar at 80°C for 18 h. The mixture was cooled down and aqueous KPF₆ was added (150 mL). The resulting solid was filtered and column chromatographed over alumina

using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  as eluent to obtain the desired product as an orange solid with 50% yield. (0.62 g).

**$^1\text{H NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  8.97 (d,  $J= 1.8$  Hz, 1H), 8.86 (d,  $J= 2.0$  Hz, 1H), 8.81 (d,  $J= 1.8$  Hz, 1H), 8.77 (d,  $J= 8.3$  Hz, 1H), 8.59-8.42 (m, 8H), 8.31 (s, 2H), 8.27 (d,  $J= 1.8$  Hz, 1H), 8.16-7.97 (m, 7H), 7.91 (t,  $J= 5.2$  Hz, 2H), 7.79 (dd,  $J= 8.3$  and 1.5 Hz, 1H), 7.75 (d,  $J= 5.7$  Hz, 1H), 7.71 (d,  $J= 5.1$  Hz, 1H), 7.52 (d,  $J= 8.8$  Hz, 2H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.29-7.24 (m, 2H), 7.04 (d,  $J= 8.8$  Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

**HRMS(ES)**:  $m/z$   $\{\mathbf{38}(\text{H})\}^{+3}$  315.70 calcd. 315.42,  $\{\mathbf{38}(\text{PF}_6)\}^+$  473.65 calcd. 473.63,  $\{\mathbf{38}(\text{H})\}^{+2}$ , 1090.08 calcd. 1090.21.

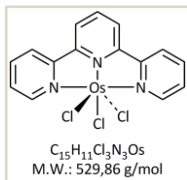
**Ru(tpy)Cl₃****(40a)**

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.26 g, 1.0 mmol), 2,2':6':2''-terpyridine (0.23 g, 1.0 mmol) and absolute EtOH (125 mL) were heated at reflux for 3h. Heating was removed and when the sample reached room temperature the resulting solid was filtered off, washed with ethanol and  $\text{Et}_2\text{O}$  and dried under vacuum to yield the desired product with in quantitative yield as an insoluble dark brown solid. (0.44 g, 1.0 mmol).

**HRMS(ES)**:  $m/z$   $\{[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]^+\}$  440.62 calcd. 440.66.

**IR(KBr disc)**:  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  1959(s), 1446(s), 1234(m).

**EDAX**: [% at.] Ru 24.2, Cl 75.8, calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ru}$ : Ru 25.0 %, Cl 75.0.

**Os(tpy)Cl₃****(40b)**

$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_3$  (0.44 g, 1.9 mmol), 2,2':6':2''-terpyridine (0.23 g, 1.0 mmol) and ethylene glycol (5mL) were heated at 150°C overnight. Heating was removed and when the sample reached room temperature water was added (40 mL). The resulting solid was filtered off, washed with acetone and dried under vacuum to yield the desired product with quantitative yield (0.52 g) as an insoluble dark brown solid.

## EXPERIMENTAL SECTION

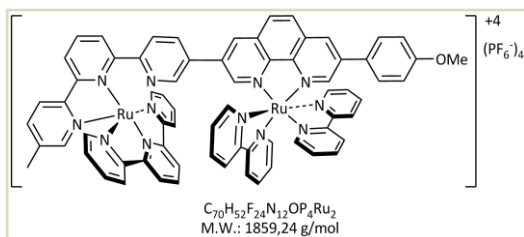
**HRMS(ES):**  $m/z$   $\{[Os(tpy)Cl_3]^+\}$  529.92 calcd. 529.85.

**IR(KBr disc):**  $\nu$ [ $cm^{-1}$ ] 1598(s), 1446(vs), 1383(s), 1278(s), 1162(m), 1025(m), 781(vs), 729(m).

**EDAX:** [% at.] Os 24.6, Cl 75.2, calcd. for  $C_{15}H_{11}Cl_3N_3Os$ : Os 25.0 %, Cl 75.0 %.

**$[(bpy)_2Ru(L)Ru(tpy)](PF_6)_4$**

**(41a)(PF₆)₄**



$[(bpy)_2Ru(L)](PF_6)_2$  (**38**) (0.37 g, 0.30 mmol),  $Ru(tpy)Cl_3$  (**40a**) (0.13 g, 0.30 mmol) and ethylene glycol (8mL) were heated under Ar at

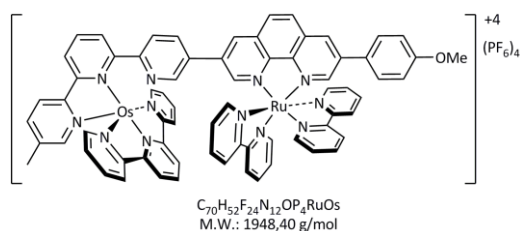
150°C overnight. The mixture was let to cool down to room temperature and aqueous  $KPF_6$  was added (50 mL). The resulting precipitate was filtered and chromatographed over an alumina column using  $CH_2Cl_2:MeOH$  as eluent to yield (**41a**)( $PF_6$ )₄ as an orange-red solid with 47% yield.(0.26 g).

**¹H NMR** ( $CD_3CN$ , 300 MHz):  $\delta$  8.79-8.66 (m, 5H), 8.56 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 8.53-8.38 (m, 9H), 8.36 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 8.26 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 8.15 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 8.14-8.06 (m, 3H), 8.05-7.97 (m, 3H), 7.96-7.88 (m, 3H), 7.77 (dd,  $J$  = 5.6, 0.8 Hz, 1H), 7.72 (dd,  $J$  = 8.0 and 1.7 and 0.6 Hz, 1H), 7.67 (dd,  $J$  = 5.6, 0.7 Hz, 1H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.46-7.39 (m, 2H), 7.37-7.31 (m, 3H), 7.25-7.12 (m, 4H), 7.02 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d,  $J$  = 1.1, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.02(s, 3H).

**HRMS(ES):**  $m/z$   $\{41a(H)\}^{+4}$  321.32 calcd. 321.07,  $\{41a(PF_6)\}^{+3}$  475.16 calcd. 475.07,  $\{41a(PF_6)_2\}^{+2}$  785.59 calcd. 785.09,  $\{41a(PF_6)_3\}^{+}$  1715.64 calcd. 1715.14.

**$[(bpy)_2Ru(L)Os(tpy)](PF_6)_4$**

**(41b)(PF₆)₄**



$[(bpy)_2Ru(L)](PF_6)_2$  (**38**) (0.37 g, 0.30 mmol),  $Os(tpy)Cl_3$  (**40a**) (0.16 g, 0.30 mmol) and ethylene

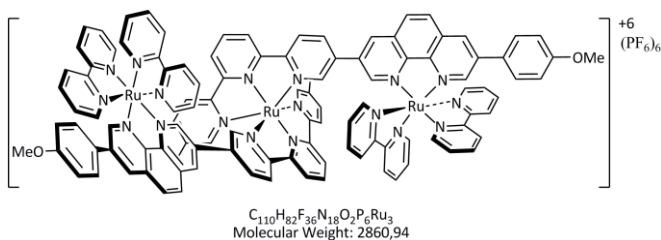
glycol (8 mL) were heated under Ar at 200°C overnight. The mixture was allowed to reach room temperature and  $\text{KPF}_6$  (aq.) was added (50 mL). The resulting precipitate was filtered and chromatographed over an alumina column using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  as eluent.  $\mathbf{41b}(\text{PF}_6)_4$  was obtained as a brown-red solid (0.26 g, 40%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  8.79-8.65 (m, 5H), 8.54-8.39 (m, 8H), 8.34 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 8.25 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 8.14 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 8.16-7.75 (m, 12H), 7.67 (d,  $J = 5.4$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.55-7.41 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 5H), 7.10-7.05 (m, 2H), 7.02 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 6.86 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.05 (s, 3H).

**HRMS(ES):**  $m/z$   $\{\mathbf{41b}\}^{+4}$  343.02 calcd. 343.08  $\{\mathbf{41b}(\text{PF}_6)\}^{+3}$  506.03 calcd. 505.43,  $\{\mathbf{41b}(\text{PF}_6)_2\}^{+2}$  830.07 calcd. 830.12,  $\{\mathbf{41b}(\text{PF}_6)_3\}^{+1}$  1804.01 calcd. 1804.20.

**[Ru((L)Ru(bpy) $_2$ )] $_2$ (PF $_6$ ) $_6$**

**(42)(PF $_6$ ) $_6$**

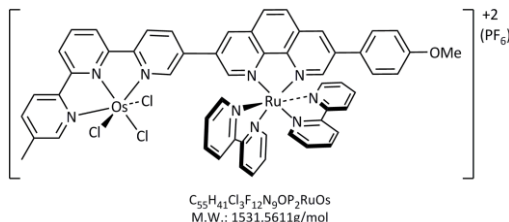
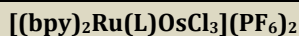


$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{L})](\text{PF}_6)_2$  (**38**) (0.37 g, 0.30 mmol),  $\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2$  (46 mg, 0.075 mmol) and a mixture of acetone/EtOH 1:1 (10 mL) were heated at reflux under Ar overnight. When the mixture reached room temperature aqueous  $\text{KPF}_6$  was added (50 mL) and the resulting precipitate filtered and chromatographed over an alumina column using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  as eluent. Pure  $(\mathbf{42})(\text{PF}_6)_6$  was obtained as a brown-red solid (0.13 g, 30%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  8.78 (s, 2H), 8.73-8.69 (m, 2H), 8.63-8.28 (m, 18H), 8.27 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.19 (d,  $J = 9.0$ , 2H), 8.17-7.99 (m, 12H), 7.93 (s, 2H), 7.78-7.68 (m, 6H), 7.62-7.35 (m, 10H), 7.49 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H), 7.26-7.19 (m, 4H), 7.03 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H), 7.02-6.98 (m, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.02 (s, 6H).

## EXPERIMENTAL SECTION

**HRMS(ES):**  $m/z$  {**42**(PF₆)⁺⁵} 427.45 calcd. 427.47, {**42**(PF₆)₂}⁺⁴ 570.88 calcd. 570.58, {**42**(PF₆)₃}⁺³ 808.54 calcd. 808.68, {**42**(PF₆)₄}⁺² 1206.01 calcd. 1206.13.



**[(bpy)₂Ru(L)](PF₆)₂ (**38**)** (0.37 g, 0.30 mmol), OsCl₃ (89 mg, 0.30 mmol) and ethylene glycol (8 mL) were heated at 150°C

overnight. When the mixture reached room temperature KPF₆ (aq.) was added (50 mL) and the resulting precipitate filtered and chromatographed over a silica gel column using CH₂Cl₂:MeOH as eluent to yield a brown-red solid with 70% yield.(0.16 g).

**¹H NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ 8.70 (br.s, 1H), 8.62 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 8.39-8.32 (m, 2H), 8.27 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 8.16 (br.s, 1H), 7.96 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 1H 7.84-7.71 (m, 3H), 7.70 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 7.66 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.55 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 1H), 7.28 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 7.22 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.15 (br.s, 1H), 7.11 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.02 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H), 6.85 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.82-6.73 (m, 2H), 6.42 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H), 6.16 (br.s, 1H), 5.70-5.50 (br.s, 1H) 4.60 (br.s, 1H), 3.71 (s, 3H), 0.49 (br.s, 1H), -0.51 (br.s, 1H), -1.77 (br.s, 3H).

**HRMS(ES):**  $m/z$  {**43**}⁺³ 414.04 calcd. 414.05, {**43**(PF₆)₂}⁺² 621.06 calcd. 621.18.

**EDAX:** [% at.] Ru 18.4, Os 18.6, Cl 63.0, calcd. for C₅₅H₄₁Cl₃F₁₂N₉OP₂RuOs: Ru 18.0 %, Os 18.0 %, Cl 64.0.



A mixture of **L** (53 mg, 0.10 mmol) and Cu(OAc)₂ (18 mg, 0.10 mmol) was stirred in MeOH (10 mL) for 30 min. Then aqueous KPF₆ (5 mL) was added. The MeOH was evaporated under reduced pressure and the resulting precipitate was collected by filtration to yield a green powder in quantitative yield.

**HRMS(ES):**  $m/z$   $\{[\text{Cu}_3\text{L}_3](\text{PF}_6)\}^{+5}$  386.08 calcd. 386.01,  $\{[\text{Cu}_3\text{L}_3](\text{PF}_6)_2\}^{+4}$  518.84 calcd. 519.02,  $\{[\text{Cu}_3\text{L}_3](\text{PF}_6)_4\}^{+2}$  1182.66 calcd. 1182.75.

**IR (KBr):**  $\nu[\text{cm}^{-1}]$  1605 (s), 1520 (m), 1439 (s), 1252 (s), 841 (vs) 558 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

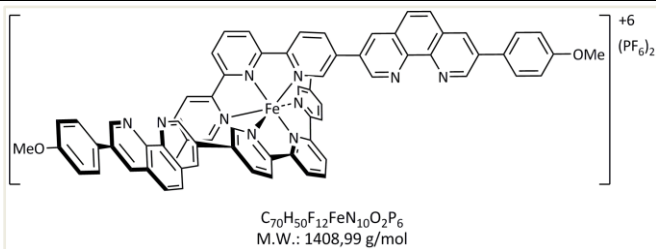
**UV-Vis (MeOH):**  $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 322 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). For the calculation of  $\epsilon$ , we have considered the trimer as the predominant species in solution. This leads to a concentration of  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . This broad band can be assigned to a d-d metal centered transition, as expected for a Cu(II) 5-coordinated species complexed by a terpy and a phen units.^{70,59}

**Anal.** [%]C 46.6, H 3.1, N, 7.6. Calcd. for  $\text{C}_{228}\text{H}_{195}\text{Cu}_6\text{N}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_{12}\text{F}_{72}$ : C, 46.55; H, 3.01; N, 7.75.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of an acetonitrile solution containing the green precipitate. Some polycrystalline green powder was also obtained. Crystal data for  $[\text{Cu}(\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O})(\text{PF}_6)]_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\text{C}_{228}\text{H}_{195}\text{Cu}_6\text{F}_{72}\text{N}_{30}\text{O}_{15}\text{P}_{12}$ ,  $M = 5842.11$ , trigonal,  $R\text{-}3$ ,  $a = 24.651(2)$ ,  $c = 38.492(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 20257(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 180 \text{ K}$ ,  $Z = 3$ ,  $m = 0.647 \text{ mm}^{-1}$ , 11971 reflections (6270 unique,  $R_{\text{int}} = 0.4218$ ) with  $6.36^\circ < 2\theta < 50.12^\circ$ , 310 variables,  $R = 0.0979$ ,  $wR(F_o^2) = 0.2074$  [1536 data,  $I > 3s(I)$ ],  $\text{Goof} = 0.719$ .

**$[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$**

**(45)(PF₆)₁₂**



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (28 mg, 0.10 mmol) dissolved in water (5 mL) was added dropwise to a solution containing **L** (0.11 g, 0.20 mmol) in acetone (10 mL) at  $60^\circ\text{C}$  under Ar atmosphere. After stirring for 30 min, the mixture was cooled to room temperature and  $\text{KPF}_6$  was added. The resulting precipitate was filtered under suction and dried under vacuum to obtain the pure product in quantitative yield a deep red solid (141 mg). If necessary the solid was chromatographed over alumina using acetone: $\text{H}_2\text{O}$  as eluent.



## EXPERIMENTAL SECTION

**¹H NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ 9.39 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.90 (m, 2H), 8.73 (t, *J* = 8.0 MHz, 1H), 8.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.55-8.57 (m, 1H), 8.39 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.33 (dd, *J* = 8.3 and 1.6 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 7.0 and 2.0 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.98 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.05 (s, 3H).

**HRMS(ES):** *m/z* {**45**}⁺² 559.45 calcd. 559.17, {**45**(PF₆)⁺ 1263.41 calcd. 1263.31.

<b>[Fe₂Ag₂(L)₄](PF₆)₆</b>	<b>46t(PF₆)₆</b>
----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------

C₁₄₀H₁₀₀Ag₂F₃₆Fe₂N₂₀O₄P₆, M.W. = 3323,54 g/mol.

**Route A:** Ag(PF₆) (25.2 mg, 0.10 mmol) was added to a solution containing [Fe(L)₂](PF₆)₂ (0.14 mg, 0.10 mmol) in acetonitrile (5 mL). The mixture was stirred at room temperature for 30 min. **46t**(PF₆)₁₂ was isolated in quantitative yield (0.33 g) as a red solid after evaporation.

**Route B:** A solution containing Ag(PF₆) (25.2 mg, 0.10 mmol) and Fe(BF₄)₆·6H₂O (33.7 mg, 0.10 mmol) in CH₃CN (5 mL) was added over a solution of **L** (0.11 g, 0.20 mmol) in CHCl₃ (10 mL) and the mixture stirred for 30 min at room temperature. Solvent was rotatory evaporated, and the minimum amount of acetone to dissolve the resulting solid was added. Saturated aqueous KPF₆ solution was then added and the organic solvents partially evaporated. The resulting solid was separated by filtration and thoroughly washed with water. Pure product was isolated in quantitative yield (0.33 g) as a red solid.

**HRMS(ES):** *m/z* {**46t**(PF₆)⁺ 520.68 calcd. 520.70, [FeL₂]⁺⁴ 560.14 calcd. 560.18, {**46t**(PF₆)₂}⁺⁴ 686.67 calcd. 686.87, {**46t**(PF₆)₃}⁺³ 963.56 calcd. 963.81, {**46t**(PF₆)₄}⁺² 1517.50 calcd. 1517.69.

**UV-Vis (CH₃CN):** λ_{max} = 558 nm (ε = 8300·M⁻¹·cm⁻¹). For the calculation of ε, we have considered the tetramer as the predominant species in solution. This leads to a concentration of 2.5·10⁻⁴ M. This broad band can be assigned to a d-d metal centered transition, as expected for a Fe(II) 6-coordinated species complexed by two tpy units.

<b>[Fe₅(L)₆](PF₆)₁₀</b>	<b>(47)(PF₆)₁₂</b>
---------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

C₂₁₀H₁₅₀F₆₀Fe₅N₃₀O₆P₁₀, M.W.: 4918,56 g/mol.

FeSO₄·7H₂O (28 mg, 0.10 mmol) dissolved in water (5 mL) was added dropwise to a solution containing **L** (63.7 mg, 0.12 mmol) in acetone (5 mL) at 60°C under Ar atmosphere. After 30 min of stirring, the mixture was cooled to room temperature and a 5-fold excess of KPF₆ was added. The resulting precipitate was filtered under suction and dried under vacuum. Pure product was isolated in quantitative yield (0.49 g) as a deep red solid. If necessary the solid was chromatographed over alumina using acetone:H₂O as eluent.

**¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.91 (t, *J* = 8.0, 1H), 8.73 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.29 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 8.13 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.62 (*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.80 (d, *J* = 8.5 and 1.4 Hz, 1H), 6.70 (d, *J* = 0.6 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 1.93 (s, 3H).

**HRMS(ES)**: *m/z* {**47**(PF₆)₃}⁺⁷ 558.28 calcd. 557.40, {**45**}⁺² 559.45 calcd. 559.17, {**47**(PF₆)₄}⁺⁶ 674.83 calcd. 674.46, {**47**(PF₆)₅}⁺⁵ 838.62 calcd. 838.34, {**47**(PF₆)₄}⁺⁴ 1083.77 calcd. 1084.17, {**47**(PF₆)₃}⁺³ 1493.38 calcd. 1493.89.

**UV-Vis (CH₃CN)**: λ_{max} = 534 nm (ε = 23700·M⁻¹·cm⁻¹). For the calculation of ε, we have considered the Fe₅L₆ complex as the predominant species in solution. This leads to a concentration of 2.5·10⁻⁴ M. This broad band can be assigned to a d-d metal centered transition, as expected for a Fe(II) 6-coordinated species complexed by two tpy units.

## Bibliografía

1. Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Verlag, 2001.
2. Montaldi, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed.; Taylor and Francis: New York, 2006.
3. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence*; **Coord. Chem. Rev.** 84 (1988) 85.
4. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium*; **Top. Curr. Chem.** 280 (2007) 117.
5. Vos, J. G.; Kelly, J. M. *Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again*; **Dalton Trans.** (2006) 4869.
6. Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Kleverlaan, C. J. *Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes*; **Chem. Soc. Rev.** 29 (2000) 87.
7. Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T. *Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments*; **Coord. Chem. Rev.** 205 (2000) 201.
8. Sun, L.; Hammarstrom, L.; Akermark, B.; Styring, S. *Towards artificial photosynthesis: ruthenium-manganese chemistry for energy production*; **Chem. Soc. Rev.** 30 (2001) 36.
9. Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Synthesis and properties of mono- and oligo-nuclear Ru(II) complexes of tridentate ligands: The quest for long-lived excited states at room temperature*; **Coord. Chem. Rev.** 250 (2006) 1763.
10. Claessens, C. G. *Edificios Metalo-supramoleculares Funcionales*; **An. Quim.** 101 (2004) 29.
11. Fiedler, D.; Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *Selective Molecular Recognition, C-H Bond Activation, and Catalysis in Nanoscale Reaction Vessels*; **Acc. Chem. Res.** 38 (2005) 349.
12. Kumar, A.; Sun, S.-S.; Lees, A. J. *Directed assembly metallocyclic supramolecular systems for molecular recognition and chemical sensing*; **Coord. Chem. Rev.** 252 (2008) 922.
13. Vriezema, D. M.; ComellasAragones, M.; Elemans, J. A. A. W.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Self-Assembled Nanoreactors*; **Chem. Rev.** 105 (2005) 1445.
14. Koblenz, T. S.; Wassenaar, J.; Reek, J. N. H. *Reactivity within a confined self-assembled nanospace*; **Chem. Soc. Rev.** 37 (2008) 247.

15. Romero, F. M.; Ziessel, R.; DupontGervais, A.; VanDorsselaer, A. *Monitoring the iron(II)-induced self-assembly of preorganized tritopic ligands by electrospray mass spectrometry: Unique formation of metallomacrocycles*; **Chem. Commun.** (1996) 551.
16. Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Square and triangular arrays based on  $Mo_2^{4+}$  and  $Rh_2^{4+}$  units*; **J. Am. Chem. Soc.** 121 (1999) 4538.
17. Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Fronczek, F. R.; Lukoyanova, O.; Echegoyen, L.; Newkome, G. R. *Construction of triangular metallomacrocycles:  $[M_3(1,2\text{-bis}(2,2' : 6',2''\text{-terpyridin-4-yl-ethynyl)benzene})_3]$   $[M = Ru(II), Fe(II), 2Ru(II)Fe(II)]$* ; **Chem. Commun.** (2005) 713.
18. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Yu, R. M. *Dynamic equilibrium between cyclic oligomers. Thermodynamic and structural characterization of a square and a triangle*; **Dalton Trans.** (2006) 3900.
19. Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex,  $[(en)Pd(4,4'\text{-bpy})]_4(NO_3)_8$ , Which Recognizes an Organic-Molecule in Aqueous-Media*; **J. Am. Chem. Soc.** 112 (1990) 5645.
20. Youinou, M. T.; Rahmouni, N.; Fischer, J.; Osborn, J. A. *Self-Assembly of a  $Cu_4$  Complex with Coplanar Copper(I) Ions - Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties*; **Angew. Chem., Int. Ed. Eng.** 31 (1992) 733.
21. Stang, P. J.; Cao, D. H. *Transition-Metal Based Cationic Molecular Boxes - Self-Assembly of Macrocyclic Platinum(II) and Palladium(II) Tetranuclear Complexes*; **J. Am. Chem. Soc.** 116 (1994) 4981.
22. Stang, P. J.; Olenyuk, B. *Directed self-assembly of chiral, optically active macrocyclic tetranuclear molecular squares*; **Angew. Chem., Int. Ed. Eng.** 35 (1996) 732.
23. Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Maximum communication between coupled oxidations of dimetal units*; **J. Am. Chem. Soc.** 123 (2001) 2670.
24. Bark, T.; von Zelewsky, A.; Rappoport, D.; Nenburger, M.; Schaffner, S.; Lacour, J.; Jodry, J. *Synthesis and stereochemical properties of chiral square complexes of iron(II)*; **Chem. Eur. J.** 10 (2004) 4839.
25. Hwang, S. H.; Wang, P. S.; Moorefield, C. N.; Godinez, L. A.; Manriquez, J.; Bustos, E.; Newkome, G. R. *Design, self-assembly, and photophysical properties of pentameric metallomacrocycles:  $[M_5(N\text{-hexyl}[1,2\text{-bis}(2,2' : 6',2''\text{-terpyridin-4-yl)]\text{carbazole})_5]$   $[M = Fe(II), Ru(II), \text{and Zn(II)}]$* ; **Chem. Commun.** (2005) 4672.
26. Campos-Fernandez, C. S.; Clerac, R.; Koomen, J. M.; Russell, D. H.; Dunbar, K. R. *Fine-tuning the ring-size of metallacyclophanes: A rational approach to molecular pentagons*; **J. Am. Chem. Soc.** 123 (2001) 773.
27. Campos-Fernandez, C. S.; Schottel, B. L.; Chifotides, H. T.; Bera, J. K.; Bacsá, J.; Koomen, J. M.; Russell, D. H.; Dunbar, K. R. *Anion template effect on the self-assembly and interconversion of metallacyclophanes*; **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005) 12909.

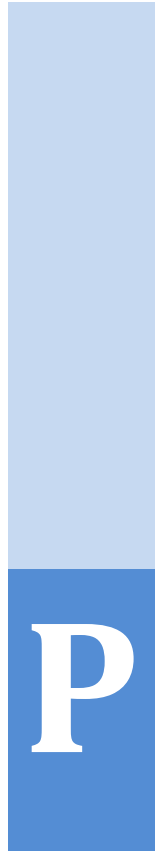
28. Hall, J. R.; Loeb, S. J.; Shimizu, G. K. H.; Yap, G. P. A. *Supramolecular arrays of 4,7-phenanthroline complexes: Self-assembly of molecular Pd₆ hexagons*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 37 (1998) 121.
29. Stang, P. J.; Persky, N. E.; Manna, J. *Molecular architecture via coordination: Self-assembly of nanoscale platinum containing molecular hexagons*; **J. Am. Chem. Soc.** 119 (1997) 4777.
30. Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Cush, R.; Russo, P. S. *Self- and directed assembly of hexaruthenium macrocycles*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 38 (1999) 3717.
31. Ruben, M.; Rojo, J.; Romero-Salguero, F. J.; Uppadine, L. H.; Lehn, J. M. *Grid-type metal ion architectures: Functional metallosupramolecular arrays*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 43 (2004) 3644.
32. Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A.; Therrien, B. *Coordination assemblies from a Pd(II)-cornered square complex*; **Acc. Chem. Res.** 38 (2005) 371.
33. Dalgarno, S. J.; Power, N. P.; Atwood, J. L. *Metallo-supramolecular capsules*; **Coord. Chem. Rev.** 252 (2008) 825.
34. Argent, S. P.; Riis-Johannessen, T.; Jeffery, J. C.; Lindsay, P. H. C.; Ward, M. D. *Diastereoselective formation and optical activity of an M₄L₆ cage complex*; **Chem. Commun.** (2005) 4647.
35. Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; McMurtrie, J. C. *Triangles and tetrahedra: metal directed self-assembly of metallo-supramolecular structures incorporating bis-[small beta]-diketonato ligands*; **Dalton Trans.** (2004) 2417.
36. Frantz, R.; Grange, C. S.; Al-Rasbi, N. K.; Ward, M. D.; Lacour, J. *Enantiodifferentiation of chiral cationic cages using trapped achiral BF₄⁻ anions as chirotopic probes*; **Chem. Commun.** (2007) 1459.
37. Glasson, C. R. K.; Meehan, G. V.; Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Turner, P.; Duriska, M. B.; Willis, R. *A new Fe(II) quaterpyridyl M₄L₆ tetrahedron exhibiting selective anion binding*; **Chem. Commun.** (2008) 1190.
38. Pluth, M. D.; Raymond, K. N. *Reversible guest exchange mechanisms in supramolecular host-guest assemblies*; **Chem. Soc. Rev.** 36 (2007) 161.
39. Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. *Rigid Rod-Like Dinuclear Ru(II)/Os(II) Terpyridine-Type Complexes. Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Electronic Energy Transfer through Phenylene Bridges*; **J. Am. Chem. Soc.** 116 (1994) 7692.
40. Banci, L.; Piccioli, M.; Scozzafava, A. *Advances in the NMR investigation of paramagnetic molecules in solution*; **Coord. Chem. Rev.** 120 (1992) 1.
41. Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *The Photophysical Properties of Hybrid Metal Complexes Containing both 2,2'-Bipyridine and 2,2':6',2''-Terpyridine Units*; **Eur. J. Inorg. Chem.** 2003 (2003) 955.

42. Constable, E. C.; Figgemeier, E.; Housecroft, C. E.; Olsson, J.; Zimmermann, Y. C. *Electrochemical probing of ground state electronic interactions in polynuclear complexes of a new heteroditopic ligand*; **Dalton Trans.** (2004) 1918.
43. Kumaresan, D.; Shankar, K.; Vaidya, S.; Schmehl, R. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Osmium*; **Top. Curr. Chem.** 281 (2007) 101.
44. Scandola, F.; Indelli, M.; Chiorboli, C.; Bignozzi, C. *Photoinduced electron and energy transfer in polynuclear complexes*; **Top. Curr. Chem.** 158 (1990) 73.
45. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes*; **Chem. Rev.** 96 (1996) 759.
46. De Cola, L.; Belser, P. *Photoinduced energy and electron transfer processes in rigidly bridged dinuclear Ru/Os complexes*; **Coord. Chem. Rev.** 177 (1998) 301.
47. Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Photoactive molecular wires based on metal complexes*; **Chem. Soc. Rev.** 29 (2000) 1.
48. Chiorboli, C.; Indelli, M.; Scandola, F. *Photoinduced Electron/Energy Transfer Across Molecular Bridges in Binuclear Metal Complexes*; **Top. Curr. Chem.** 257 (2005) 63.
49. de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches*; **Chem. Rev.** 97 (1997) 1515.
50. Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Calogero, G.; Hammarström, L.; Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P. *A functionalized ruthenium(II)-bis-terpyridine complex as a rod-like luminescent sensor of zinc(II)*; **Chem. Commun.** (1998) 2333.
51. Hu, Y. Z.; Xiang, Q.; Thummel, R. P. *Bi-1,10-phenanthrolines and their mononuclear Ru(II) complexes*; **Inorg. Chem.** 41 (2002) 3423.
52. Harriman, A.; Mayeux, A.; Stroh, C.; Ziessel, R. *Photophysical properties of binuclear ruthenium(II) bis(2,2' : 6',2''-terpyridine) complexes built around a central 2,2'-bipyrimidine receptor*; **Dalton Trans.** (2005) 2925.
53. Holyer, R. H.; Hubbard, C. D.; Kettle, S. F. A.; Wilkins, R. G. *Kinetics of Replacement Reactions of Complexes of Transition Metals with 2,2',2''-Terpyridine*; **Inorg. Chem.** 5 (1966) 622.
54. Chaurin, V.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. *What is the coordination number of copper(II) in metallosupramolecular chemistry?*; **New J. Chem.** 30 (2006) 1740.
55. Hamacek, J.; Borkovec, M.; Piguet, C. *Simple thermodynamics for unravelling sophisticated self-assembly processes*; **Dalton Trans.** (2006) 1473.
56. Schmittel, M.; Mahata, K. *Cleanformation and dynamic exchange reactions of a supramolecular equilateral triangle that is both heterometallic and heteroleptic*; **Chem. Commun.** (2008) 2550.
57. Cotton, F. A.; Geoffrey, W. *Química inorgánica avanzada*, 4ª ed.; Limusa: Méjico D. F., 1995.

58. Champin, B.; Sartor, V.; Sauvage, J. P. *A phen-terpy conjugate whose chelate coordination axes are orthogonal to one another and its zinc complex*; **New J. Chem.** 30 (2006) 22.
59. Hamann, C.; Kern, J. M.; Sauvage, J. P. *Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2' '-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring*; **Inorg. Chem.** 42 (2003) 1877.
60. Marlin, D. S.; Cabrera, D. G.; Leigh, D. A.; Slawin, A. M. Z. *An allosterically regulated molecular shuttle*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 45 (2006) 1385.
61. Marlin, D. S.; Cabrera, D. G.; Leigh, D. A.; Slawin, A. M. Z. *Complexation-induced translational isomerism: Shuttling through stepwise competitive binding*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 45 (2006) 77.
62. Schmittel, M.; Kalsani, V.; Fenske, D.; Wiegrefe, A. *Self-assembly of heteroleptic [2 x 2] and [2 x 3] nanogrids*; **Chem. Commun.** (2004) 490.
63. Schmittel, M.; Kalsani, V.; Kishore, R. S. K.; Colfen, H.; Bats, J. W. *Dynamic and fluorescent nanoscale phenanthroline/terpyridine zinc(II) ladders. Self-recognition in unlike ligand/like metal coordination scenarios*; **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005) 11544.
64. Bassani, D. M.; Lehn, J. M.; Serroni, S.; Puntoriero, F.; Campagna, S. *Homo- and heterometallic [2 x 2] grid arrays containing Ru^{II}, Os^{II}, and Fe^{II} subunits and their mononuclear Ru-II and Os-II precursors: Synthesis, absorption spectra, redox behavior, and luminescence properties*; **Chem. Eur. J.** 9 (2003) 5936.
65. Petitjean, A.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *Programmed single step self-assembly of a [2 x 2] grid architecture built on metallic centers of different coordination geometries*; **Chem. Commun.** (2004) 1168.
66. Price, J. R.; Lan, Y.; Jameson, G. B.; Brooker, S. *Control of molecular architecture by steric and electronic factors: dinuclear side-by-side vs. tetranuclear [2 x 2] grid-type silver(I) complexes*; **Dalton Trans.** (2006) 1491.
67. Eaton, D. F. *Reference materials for fluorescence measurement*; **Pure Appl. Chem.** 60 (1988) 1107.
68. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement*; **J. Appl. Crystallogr.** 32 (1999) 115.
69. Sheldrick, G. M.: Göttingen, 1997.
70. Hasenknopf, B.; Lehn, J. M.; Baum, G.; Fenske, D. *Self-assembly of a heteroduplex helicate from two different ligand strands and Cu(II) cations*; **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** 93 (1996) 1397.







# PARTE II



# 3

## Deposición y organización de moléculas imán sobre superficies de silicio

---

Que la fuerza te acompañe  
La guerra de la galaxias (George Lucas)

**RESUMEN:** En este capítulo se presenta una estrategia que permite la deposición con precisión nanométrica de derivados catiónicos de la molécula imán  $Mn_{12}$  sobre superficies de silicio. El método combina la utilización de la técnica de oxidación local y las interacciones electrostáticas entre la molécula y una superficie funcionalizada.

**ABSTRACT:** *In this chapter, a strategy for the deposition over silicon surfaces of cationic  $Mn_{12}$  derivative single molecule magnets with nanometric precision is presented. This method combines the use of local oxidation nanolithography and the electrostatic interactions between the molecule and a functionalized monolayer.*

## 1

### Objetivos y organización del capítulo

En las últimas décadas, las moléculas imán, aparte de la posibilidad que ofrecen para el estudio de efectos cuánticos derivados de su tamaño nanoscópico, han suscitado un enorme interés como componentes de memorias magnéticas de tamaño nanométrico, que permitirían llevar al límite la miniaturización de los dispositivos de almacenamiento de datos. Sin embargo, para que sea posible la fabricación de estos dispositivos, primero es necesario organizar estas moléculas de alguna forma que permita su procesabilidad. En este capítulo nos planteamos como objetivo **desarrollar un procedimiento que permitiera depositar y organizar moléculas imán sobre una superficie de silicio**. Para ello nos planteamos la posibilidad de **utilizar un microscopio de fuerza atómica para crear patrones nanométricos sobre los cuales fuera posible fijar las moléculas imán aprovechando las interacciones electrostáticas entre estas moléculas y la superficie**. En los apartados 1.1 y 1.2 de este capítulo se da un repaso a las características que hacen tan especiales a este tipo de compuestos, y en especial a la familia de derivados de  $Mn_{12}$ . En el apartado 1.3 se describen los principios de la microscopía de fuerza atómica y su uso para el desarrollo de la nanolitografía por oxidación local (Sección 1.4).

## 1

## Introducción

## 1.1

## Moléculas imán

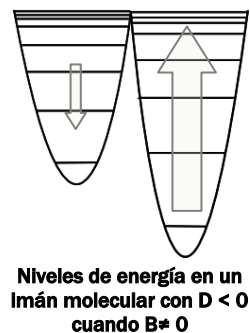
Los *moléculas imán* (*Single Molecule Magnets*, SMMs) son complejos policatiónicos de coordinación formados generalmente por centros metálicos interconectados entre sí a través de puentes oxo ( $O^=$ ), hidroxilo ( $HO^-$ ), alcoxi ( $RO^-$ ) o carboxilo ( $RCO_2^-$ ). Son moléculas magnéticas cuyo estado fundamental se caracteriza por presentar un elevado momento de espín ( $S$ ) y magnetoanisotropía axial que induce a un *desdoblamiento a campo nulo* del estado fundamental en  $2S+1$  niveles, cada uno de ellos caracterizado por la componente  $z$  de dicho momento ( $m_s$ ), donde  $-S \leq m_s \leq S$  de manera que el nivel fundamental es el doblete con valor máximo de  $S$  ( $m_s = \pm S$ ). Cualitativamente cada nivel tiene una energía que viene dada por  $E(m_s) = m_s^2 D$  donde  $D$  es el *parámetro de desdoblamiento axial a campo nulo*. En estos sistemas, el valor negativo  $D$  conduce a la aparición de una barrera de energía potencial entre el nivel fundamental  $m_s = +S$  y  $m_s = -S$ . De esta manera para cambiar la orientación del espín de hacia arriba ( $m_s = S$ ) a hacia abajo ( $m_s = -S$ ) y superar esta barrera de energía va a ser necesario pasar por todos los estados intermedios de espín ( $-S < m_s < S$ ).

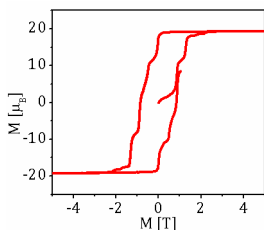


## 1.1.1

## Origen del comportamiento como imán unimolecular: Histéresis magnética

Cuando las moléculas se exponen a un campo magnético externo ( $B$ ), el nivel  $m_s = +S$  se estabiliza con respecto al  $m_s = -S$ . Si el campo externo es lo suficientemente intenso, todas las moléculas tendrán sus espines orientados en la dirección del campo aplicado y la magnetización ( $M$ ) habrá saturado. Si ahora el campo externo se anula, la magnetización tenderá a relajarse para volver a su estado de equilibrio;  $M = 0$ . Para ello es necesario superar la barrera de energía. Se trata por tanto de un proceso activado térmicamente, en el cual el tiempo necesario para que ocurra la relajación depende del valor de la altura de la barrera y de la temperatura. Si la temperatura está por debajo de un cierto valor, la *temperatura de bloqueo*  $T_b$ , la magnetización quedará bloqueada y tenderá muy lentamente hacia el equilibrio. El material presentará entonces *histéresis*





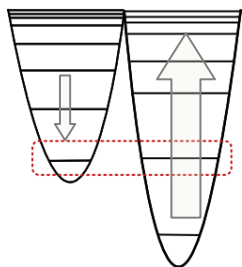
**Ciclo de histéresis magnética a una temperatura de 2K para el compuesto  $Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$**

*magnética*, pues una vez se ha anulado el campo aplicado, el material presentará una magnetización diferente de cero.¹ La existencia de histéresis magnética convierte a los SMMs en ejemplos de *biestabilidad* generada a nivel molecular y pueden ser usados para almacenar información a temperaturas inferiores a  $T_b$ . Aunque hasta la fecha las temperaturas de bloqueo de los imanes unimoleculares conocidos se encuentran en torno a los 5 K, se está realizando un enorme esfuerzo en el diseño de nuevos sistemas con  $T_b$  cada vez mayores.

En los SMMs la lenta relajación de la magnetización se debe a fenómenos asociados a las moléculas individuales y no está asociado con un fenómeno de largo alcance como los observados en los dominios de los imanes macroscópicos.

### 1.1.2

#### Efecto túnel cuántico

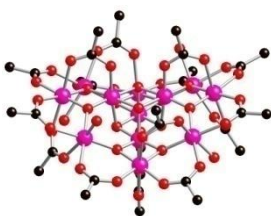


**Niveles de energía cuando se cumple la condición  $E(m_S) = E(-m_S+n)$**

Sin embargo, la relajación activada térmicamente no es el único mecanismo mediante el cual se puede superar la barrera de energía. Otra posibilidad es el efecto *túnel cuántico*. En este caso la variación en el valor de la magnetización tiene lugar a través de la barrera de energía y no por activación térmica. La evidencia experimental de la existencia del mecanismo de túnel cuántico es la presencia de escalones en el ciclo de histéresis magnética a intervalos regulares del campo magnético, que se corresponden con los valores del mismo que hacen coincidir en energía algunos de los niveles a un lado de la barrera con alguno de los del lado opuesto. Es decir cuando se cumple la condición  $E(m_S) = E(-m_S+n)$ . De esta forma, las moléculas pasan de un lado a otro de la barrera de potencial sin que sea necesaria la absorción o emisión de energía adicional.¹

## 1.2

### $Mn_{12}$ como modelo de molécula imán



**Imagen de la estructura del compuesto  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$  representativa del resto de derivados.**  
 • Mn, • O, • C

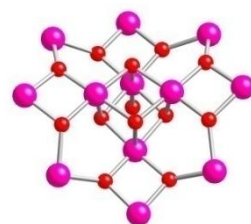
Desde el descubrimiento en 1993 ^{2,3} de que las moléculas del compuesto  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$ , sintetizado por Lis años antes⁴ se comportaban como imanes moleculares, se han sintetizado algunos compuestos más de manganeso, vanadio o hierro que poseen también las características necesarias para comportarse como moléculas imán.¹ A pesar de ello, ninguna familia de compuestos posee tan buenas propiedades estructurales y electrónicas para el estudio de este tipo de

Mn₁₂ como modelo de molécula imán

comportamiento como la familia de derivados  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (aquí  $\text{O}_2\text{CR}$  representa un anión carboxilato), que referiremos a partir de ahora como Mn₁₂-carboxilato, o de forma genérica Mn₁₂.

La estructura de la molécula de Mn₁₂ en los complejos de la familia de Mn₁₂  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  se mantiene casi inalterada en todos los sus derivados. Los manganesos se ordenan en dos subunidades diferentes interconectadas entre sí:

- i. **Una unidad central  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]$**  con estructura de tipo cubano. Los iones Mn(IV) ocupan alternadamente cuatro de los vértices del cubo. Las otras cuatro posiciones están ocupadas por iones  $\text{O}^=$  que actúan como puente.
- ii. **Un anillo no coplanar  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8]$**  unido a los vértices ocupados por Mn(IV) del cubano central a través de iones  $\text{O}^=$  puente. Los ocho Mn(III) del anillo se pueden dividir en dos grupos de cuatro manganesos cada uno. En el *Grupo I* cada Mn(III) se une a un único Mn(IV) a través de dos puentes  $\text{O}^=$ , mientras que en el *Grupo II* cada Mn(III) se une a dos Mn(IV) a través de dos puentes  $\text{O}^=$ .



**Unidad central y anillo no coplanar en las moléculas de Mn₁₂**

Adicionalmente los átomos de Mn se encuentran interconectados entre sí a través de 16 grupos carboxilato; 8 de ellos se encuentran en el plano ecuatorial actuando de puente entre iones Mn(III) y otros 8 en posición axial, cuatro por encima del plano ecuatorial y cuatro por debajo del mismo. De los 8 carboxilatos axiales, cuatro actúan de puente entre los iones Mn(IV) del interior y los Mn(III) del anillo y el resto actúan de puente entre iones Mn(III) del anillo. Esto le da a la molécula de Mn₁₂ un aspecto de lenteja con unas dimensiones de unos 17Å x 12Å.

En función de las condiciones de síntesis aparecen también entre 3 y 4 moléculas de disolvente, generalmente agua coordinadas a los iones Mn(III) del grupo II. La posición y la orientación de dichas moléculas a la hora de coordinarse da lugar a la aparición de diferentes isómeros geométricos.

El Mn₁₂-acetato, que es el más representativo de esta familia de derivados, tiene un espín fundamental  $S = 10$ . En el estado fundamental este espín viene definido por un esquema de acoplamiento en el cual los 8 iones Mn(III) ( $S = 2$ ), del anillo externo interaccionan fuertemente con los

Mn(IV) ( $S = 3/2$ ) del cubano central. De esta forma, dado que  $S_{\text{anillo}} = 16$  y  $S_{\text{cubano}} = 6$  el espín total es  $S = S_{\text{anillo}} - S_{\text{cubano}} = 10$ .

Se ha reseñado anteriormente que para que un compuesto se comporte como imán molecular es necesario que posea tanto un elevado espín como un elevado desdoblamiento a campo nulo. Aunque otros compuestos presentan valores de  $S$  mucho más elevados que los derivados de  $\text{Mn}_{12}$ , pocos de ellos poseen un desdoblamiento a campo nulo tan pronunciado ( $D = -0.46$ ).^{3,5,6} Esta característica se debe a la existencia en la estructura de iones Mn(III) que presentan distorsión *Jahn-Teller*.^a Las diferentes orientaciones relativas de los ejes de elongación axial de los iones Mn(III) en los compuestos de  $\text{Mn}_{12}$  conducen a un compuesto magnéticamente muy anisótropo.

### 1.2.1

#### Propiedades químicas de los derivados de $\text{Mn}_{12}$

Ahora que conocemos las propiedades físicas y estructurales de los derivados de  $\text{Mn}_{12}$ , podemos pasar a estudiar sus propiedades químicas.

Los derivados de  $\text{Mn}_{12}$  son capaces de experimentar reacciones de intercambio de ligando del tipo⁷:



La reacción de intercambio de ligando es un equilibrio. El uso de ligandos con grupos carboxilo más ácidos que el ligando a desplazar favorece el desplazamiento de la reacción hacia la derecha.

Otro punto de interés es ver cómo las características estructurales se reflejan en las propiedades químicas. Hemos comentado en el apartado 1.2 que los ligandos carboxilato en posición axial se encuentran sobre iones Mn(III) axialmente distorsionados a consecuencia del efecto *Jahn-Teller*. Esto provoca un alargamiento del enlace y un debilitamiento del mismo con respecto a los carboxilos ecuatoriales no elongados. De esta forma es posible llegar a sustituir selectivamente los carboxilos que ocupan posiciones axiales.

^a Los iones Mn(III) tienen una configuración electrónica  $d^4$  y un término fundamental degenerado (E) en presencia de un campo de ligando débil y octaédrico. En el caso del  $\text{Mn}_{12}$  los octaedros se distorsionan produciendo una elongación axial que rompe la degeneración.

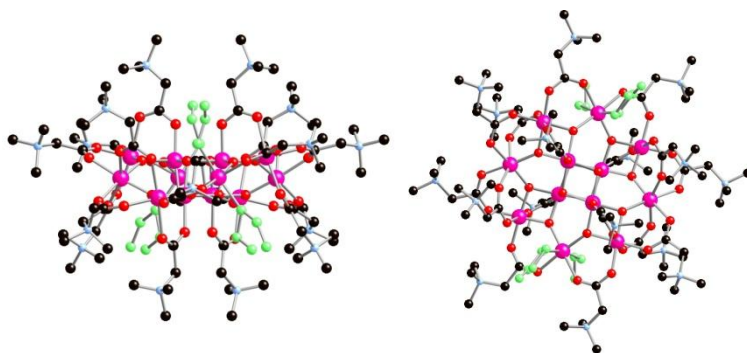
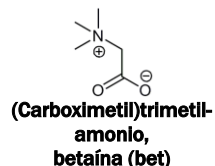


La posibilidad de variar los ligandos⁷ amplía enormemente las posibles aplicaciones de este tipo de compuestos, pues mejora su solubilidad en diferentes tipos de disolventes y permite cambios controlados en sus propiedades.

Por otra parte, todos los derivados de Mn₁₂ tienen una marcada capacidad para actuar como aceptores electrónicos al reducirse los iones Mn(III) del complejo. Los derivados de Mn₁₂ pueden dar lugar a especies reducidas mono y dianiónicas estables. Además, también pueden tener lugar procesos de oxidación pero estos tendrán lugar a potenciales redox bastante elevados.

### 1.2.1.1 Mn₁₂-betaína, un derivado de Mn₁₂ cargado positivamente

En este contexto, en nuestro grupo se ha sintetizado recientemente un compuesto policatiónico bireducido de Mn₁₂ que posee 16 grupos amonio cuaternario en la periferia [Mn₁₂O₁₂(bet)₁₆(HOEt)₄]⁺¹⁴ (Mn₁₂-bet).⁴⁸ Este derivado, al igual que el Mn₁₂, tiene también forma alentejada con unas dimensiones de 23 Å x 18 Å aproximadamente. Las posiciones de coordinación se completan con moléculas de EtOH y no de agua. Dichas moléculas pueden ocupar posiciones diferentes dando lugar a isómeros geométricos.



**Figura 1.1**

Vista del catión [Mn₁₂O₁₂(bet)₁₆(EtOH)₄]⁺¹⁴ a lo largo del eje x (izquierda)

Vista a lo largo del plano zx (derecha)

Las moléculas de EtOH coordinadas se han coloreado en verde.

Hemos visto las posibles aplicaciones de los derivados de manganeso, derivadas de sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, para que este tipo de moléculas puedan tener aplicación como componentes de memorias magnéticas, es necesario integrarlos dentro de dispositivos. La organización de las moléculas en dos o tres dimensiones es el primer paso que debe darse en esta dirección. Con esta idea varios grupos han depositado derivados de Mn₁₂ sobre diferentes tipos de superficies y

sustratos. En la siguiente sección vamos a dar un repaso algunas de estas aproximaciones.

### 1.2.2

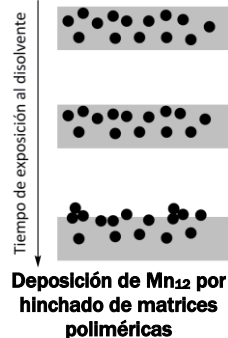
#### Organización de derivados de $Mn_{12}$ en dos dimensiones

Se ha comentado ya en repetidas ocasiones a lo largo de las diferentes secciones y capítulos la necesidad de la organización de los sistemas biestables en forma de películas delgadas, o su ordenación sobre superficies, si se quiere integrar este tipo de sistemas dentro de dispositivos funcionales. Recientemente, han aparecido publicados diferentes trabajos donde se aborda la deposición de derivados de  $Mn_{12}$  sobre diferentes superficies. Para una revisión detallada de estos trabajos remito al lector a las diferentes revisiones aparecidas en el último año.⁸⁻¹⁰ Lo que se pretende en la siguiente sección es dar aquí una visión general de las diferentes estrategias que se han seguido para la deposición de derivados de  $Mn_{12}$ , tanto en forma de películas delgadas como sobre diferentes superficies, haciendo hincapié en aquellas estrategias en las que se consiguió la orientación preferencial del eje de fácil magnetización, o el posicionamiento de moléculas  $Mn_{12}$  en posiciones precisas de una determinada superficie.

##### 1.2.2.1 Películas delgadas de $Mn_{12}$

Los primeros SMMs que se organizaron en forma de películas moleculares ordenadas fueron el  $Mn_{12}$ -acetato y el  $Mn_{12}$ -benzoato y se basaron en el uso de la técnica de *Langmuir-Blodgett*.^{11,b}

Una segunda aproximación ha hecho uso de la habilidad de los vapores de algunos disolventes para hacer emerger hacia la superficie derivados de  $Mn_{12}$  embebidos dentro de una matriz polimérica en forma de agregados o moléculas aisladas (Véase figura al margen).^{12,13} De forma similar, se ha embebido un complejo de  $Mn_{12}$  en un polímero arilaminado soluble que, después por "spin coating" ha permitido obtener películas transparentes de entre 20 y 200 nm.¹⁴ Es interesante destacar que estas



*b* Una película de Langmuir-Blodgett está formada por una o más monocapas de material, deposita desde la superficie de un líquido sobre la de un sólido por inmersión (o emersión) del sustrato sólido en (o desde) el líquido. Las monocapas están generalmente compuestas de una molécula anfifílica que actúa como surfactante y algún otro material de interés

películas además son conductoras y se han usado como capas inyectoras de huecos en *OLEDs*^c.¹⁵

Por último, para la preparación de películas se han usado también técnicas de deposición en fase vapor. Sin embargo, la inestabilidad de las moléculas hace que el uso de las técnicas convencionales de evaporación sea impracticable. No obstante, el uso de técnicas de evaporación por láser pulsado¹⁶ y evaporación por láser pulsado asistida por matriz ¹⁷ han permitido la obtención de películas de hasta 300 Å. El hecho que la fragmentación de las moléculas depositadas no haya podido evitarse ha propiciado el uso de técnicas aún más suaves para la formación de películas, como las basadas en la utilización de sprays.¹⁸

#### 1.2.2.2 *Deposición y organización de Mn₁₂ sobre superficies*

Merece la pena resaltar aquí que los principales desafíos en dicho contexto son:

- a) La deposición de moléculas magnéticas sin que se produzca agregación.
- b) La organización de las mismas con precisión nanométrica.
- c) La creación de nanoestructuras de moléculas con orientaciones predefinidas.

Las *estrategias utilizadas para la deposición de moléculas magnéticas* sobre superficies se pueden encuadrar dentro de las tres categorías siguientes:

- i. La más sencilla consiste en el la deposición de derivados de Mn₁₂ sobre una superficie haciendo uso de interacciones débiles (**interacciones no covalentes**).
- ii. Una segunda aproximación hace uso de la formación de enlaces covalentes entre las moléculas y la superficie (**interacciones covalentes**). Las más comunes son las que

---

^c *OLED: Diodo orgánico emisor de luz (Organic Light Emitting Diode) es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.*

se dan entre grupos tiol y superficies de oro o alcoxisilanos y superficies de silicio. Esto requiere de una funcionalización bien sea del complejo de  $Mn_{12}$  o de la superficie a utilizar.

- iii. Finalmente el uso de **interacciones electrostáticas** entre los derivados de  $Mn_{12}$  y la superficie también se ha utilizado como fuerza motora para el ordenamiento de derivados de  $Mn_{12}$  sobre superficies.

#### I. Interacciones no covalentes

El grupo de Biscarini, mediante técnicas de estampado asistido (*stamp-assisted techniques*), estampó agregados formados por unos cientos de moléculas de  $Mn_{12}$ -(p-fenilbenzoato) sobre superficies de silicio. Esta técnica permitió el control sobre la distancia y el tamaño de las líneas estampadas a diferentes escalas.¹⁹ Kim *et al.* extendieron la creación de patrones de  $Mn_{12}$ -acetato haciendo uso de técnicas fotolitográficas.^{20,21} No obstante, estas aproximaciones frecuentemente están limitadas por la formación de agregados y por la falta de orientación de las moléculas sobre la superficie.

#### II. Interacciones covalentes

La aproximación covalente aprovecha la capacidad de complejo de  $Mn_{12}$  de experimentar reacciones de intercambio de ligando (ver 1.2.1) para dirigir su posicionamiento sobre superficies. Se pueden distinguir dos procedimientos en función de cuándo tenga lugar la reacción de intercambio (Véase figura al margen):

- i. **El intercambio ocurre durante la deposición:** La reacción de intercambio se produce con los grupos carboxilo de una superficie previamente funcionalizada.
- ii. **El intercambio ocurre antes de la deposición:** Las moléculas de  $Mn_{12}$  se funcionalizan con algún tipo de ligando que permita el posterior anclaje covalente de la molécula sobre la superficie (*ligando de anclaje, tether ligand*).

Las estrategias basadas en un intercambio durante la deposición se han apoyado en el uso de moléculas funcionalizadas con grupos tiol o silano capaces de formar monocapas terminadas en grupos carboxilato sobre sustratos de oro²² u óxido de silicio,²³ respectivamente. Sobre dichas

Mn₁₂ como modelo de molécula imán

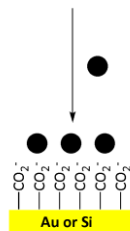
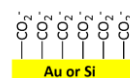
monocapas se han depositado después diferentes derivados de Mn₁₂. De entre todo ellos es especialmente interesante el trabajo del grupo de Mallah²⁴ en el que un complejo de Mn₁₂ poseyendo grupos dicloroacetato en posiciones axiales y *tert*-butilacetato en las equatoriales, se hizo reaccionar con una oblea de silicio funcionalizada con grupos carboxilato. Esto indujo la sustitución de los ligandos ecuatoriales obteniéndose una moncapa de moléculas aleatoriamente distribuidas con sus ejes axialmente orientados.

En el segundo caso la gran reactividad de los derivados de Mn₁₂ sustituidos con ligandos tiol hace necesaria la funcionalización de los complejos de Mn₁₂ con moléculas en las que los ligandos tiol protegidos que son desprotegidos *in situ*, evitándose de esta manera la reducción y descomposición de los complejos durante la formación de la moncapa de Mn₁₂.^{25,26} De entre ellos merece la pena destacar el trabajo de Corradini *et. al.* en el que los autores depositan con precisión nanométrica moléculas de Mn₁₂ con los ejes de fácil magnetización orientados perpendicularmente a la superficie haciendo uso de técnicas nanolitográficas.²⁷ Más recientemente se han utilizado también derivados de Mn₁₂ incorporando algún tipo de ligando sulfurado menos reactivo, como por ejemplo el Mn₁₂-(*p*-metiltiobenzoato),²⁸ o Mn₁₂-(3-tiofenocarboxilato), permitiendo este último además, la orientación de las moléculas sobre la superficie.²⁹

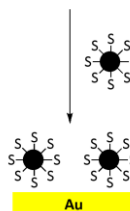
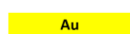
En las aproximaciones anteriores es de esperar que, tanto en el caso en el que los SMMs se unen directamente a la superficie, como en el caso en que la unión se produce de forma indirecta a través de un intercambio de ligando con la superficie, la unión tenga alguna influencia sobre el corazón magnético de las moléculas de Mn₁₂, y consecuentemente en sus propiedades. Puede ser por tanto, que el uso de una aproximación electrostática sea más adecuado para mantener la identidad de las moléculas, minimizando los cambios sus propiedades al llevar a cabo la deposición sobre la superficie.

La síntesis de un derivado catiónico de Mn₁₂ por nuestro grupo (véase 1.2.1.1) ha abierto la posibilidad de explotar las interacciones electrostáticas como fuerzas motoras del ordenamiento de Mn₁₂ sobre superficies.³⁰ Como resultado, submonocapas de Mn₁₂-bet han sido depositado sobre una superficie de oro previamente funcionalizada con sodio mercaptoetanosulfonato para obtener una moncapa

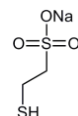
Intercambio después de la deposición



Intercambio antes de la deposición



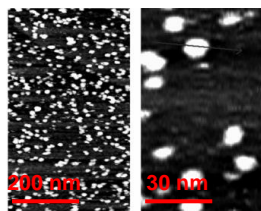
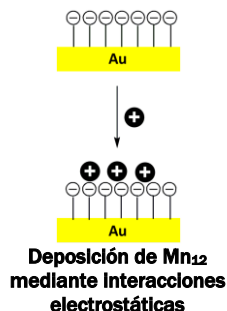
Deposición de Mn₁₂ mediante interacciones covalentes



2-mercaptoetanosulfonato

III. Interacciones electrostáticas

autoensamblada funcionalizada con grupos  $-SO_3^-$  negativamente cargados. En estas capas la microscopía de efecto túnel ha permitido observar moléculas de  $Mn_{12}$ -bet bien aisladas entre sí gracias a la repulsión electrostática entre las moléculas, quedando los derivados catiónicos de  $Mn_{12}$  fuertemente anclados sobre la superficie aniónica por medio de interacciones electrostáticas. Por otro lado, las moléculas parecen presentar sus ejes de fácil magnetización alineados perpendicularmente a la superficie, maximizándose así las interacciones electrostáticas entre los SMM catiónicos y las monocapas negativamente cargadas.



**Imágen de STM de moléculas aisladas de  $Mn_{12}$ -bet depositadas sobre una superficie de Au funcionalizada con MES.³⁰**

Muchos de los resultados obtenidos hasta la fecha son muy interesantes, en cuanto a que cumplen uno de los objetivos pretendido: que es poder depositar las moléculas de  $Mn_{12}$  sobre una superficie. A pesar de ello, la mayoría de las aproximaciones *inundan las superficies con moléculas o agregados moleculares* y no consiguen una deposición dirigida. Es por ello que en este trabajo lo que se pretende es desarrollar un método mediante el cual sea posible poder determinar a priori los lugares, o al menos las zonas dentro de una superficie dada donde se van a fijar las moléculas de  $Mn_{12}$ . Para ello se necesita una técnica que sea capaz de modificar las superficies de trabajo en una escala que vaya desde los nanómetros a los cientos de nanómetros, frente a las técnicas convencionales de funcionalización y deposición, arriba señaladas, que trabajan a escalas mucho mayores. Una de las posibles técnicas que responde a estas demandas es la nanolitografía por oxidación local (*local oxidation nanolithography*, LON). Esta técnica hace uso del microscopio de fuerza atómica para la nanofabricación de motivos de óxido de silicio de tamaño controlable sobre superficies de silicio. Pero antes de desarrollar con más profundidad el mecanismo de funcionamiento y posibilidades de esta técnica, creo que es interesante e incluso recomendable conocer con un poco más de detenimiento el equipo experimental usado. Será éste el objetivo del próximo apartado.

### 1.3

#### El microscopio de fuerza atómica

En esta sección se describen con cierto detalle los elementos fundamentales que componen un *microscopio de fuerza atómica* (*atomic force microscope*, AFM), así como las diferencias entre los diversos modos de trabajo de un AFM.

### 1.3.1

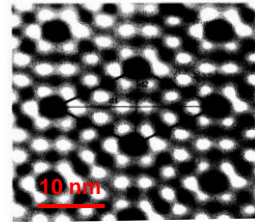
#### Un poco de historia

El AFM se encuentra dentro de un grupo de técnicas de caracterización y modificación de superficies conocidas como *microscopías de campo cercano* (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). El común denominador a todas ellas es que usan una punta muy afilada para barrer una superficie. A partir de la interacción de esta sonda (*probe* en inglés) con la superficie se puede obtener información de la topografía y propiedades físicas de dicha superficie.

El nacimiento de las técnicas de SPM se sitúa en el año 1982 con la invención del *microscopio de efecto túnel* (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) por Gerard Binnig y Heinrich Rohrer,³³ por cuya invención obtuvieron el Nobel cuatro años después. El STM es capaz de cuantificar la corriente túnel entre una punta conductora, a la que se le aplica un voltaje, y una muestra también conductora situada a una distancia conocida. La corriente túnel establecida entre punta y muestra, usualmente del orden de 1 nA, es una función exponencial de la distancia entre punta y muestra, normalmente en el orden del nanómetro. Si la distancia punta-muestra cambia en torno a 0.1 nm, la corriente túnel cambia un orden de magnitud. Esta dependencia dota al STM de una extraordinaria resolución lateral y vertical (0.1 nm y 0.02 nm respectivamente). La reconstrucción 7 x 7 del Si(111) usando un STM³¹ fue la primera imagen de resolución atómica que se obtuvo (Véase figura al margen).

La principal limitación del microscopio de efecto túnel es su incapacidad para visualizar muestras no conductoras. En 1985, Gerard Binnig pensó en la posibilidad de tomar imágenes de una superficie, no a través de una corriente, sino midiendo las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. Para tratar de subsanar dicho problema, Binnig pensó que la interacción entre una punta de tamaño nanométrico y una superficie permitiría medir propiedades locales de la superficie, es decir, obtener una "imagen" de la misma. De esta forma en 1985 y con la colaboración de Christoph Gerber y Calvin Quate, nace el primer prototipo de AFM.³⁴

La prueba definitiva de la potencia de la técnica para la visualización de superficies llegó en el año 1993, cuando Ohnesorge y Binnig obtuvieron una imagen de resolución atómica de una superficie de  $\text{CaCO}_3$ ³² (Véase figura al margen) y Giessibl visualizó la reconstrucción 7 x 7 del silicio con



Reconstrucción 7 x 7 del Si(111) usando STM.³¹

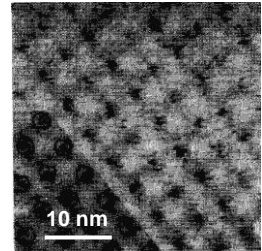


Imagen AFM de una superficie de  $\text{CaCO}_3$ .³²

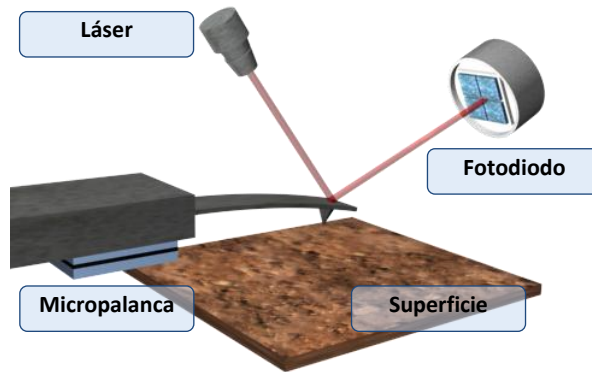
un AFM.³⁵ Desde entonces, el microscopio de fuerza atómica ha demostrado ser una potentísima herramienta para la visualización de superficies a escala nanométrica.³⁶

Ahora que ya conocemos un poco más las capacidades y modo de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica, ha llegado el momento de estudiar con un poco más de detenimiento las partes que componen dicho equipo.

**Figura 1.2**

Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerzas

La imagen es cortesía de Ramsés V. Martínez Garrido



### 1.3.2

#### Funcionamiento y componentes básicos del microscopio de fuerza

En un microscopio de fuerzas la sonda que rastrea la superficie a estudiar es una punta afilada en su extremo, usualmente de unos 10 nm de radio, la cual va unida a una palanca flexible (*micropalanca*) de unas 150  $\mu\text{m}$  de longitud. Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra provocan la deflexión o torsión de la micropalanca. La punta se desplaza sobre la muestra mientras los movimientos de la micropalanca son registrados por un detector. A partir del procesado y análisis de estos datos mediante un ordenador se puede llegar a obtener información de la topografía de la muestra o de sus propiedades físicas: conductividad, distribución de cargas, fricción a escala nanométrica, campos magnéticos o módulo de elasticidad, entre otras.

##### 1.3.2.1 El elemento sensor: la micropalanca

Este elemento flexible traduce las interacciones entre punta y muestra en desplazamientos. Sus características primordiales son su constante elástica, su frecuencia de resonancia y el radio de curvatura de la punta. Todas dependen de la forma, las dimensiones y el material del que está construida la micropalanca.

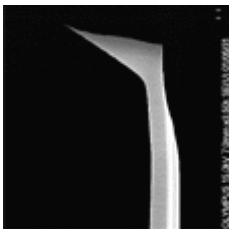


Imagen de SEM de una micropalanca



## El microscopio de fuerza atómica

Las fuerzas de interacción que podemos medir vendrán determinadas por la sensibilidad de nuestro sensor de movimiento, del que luego hablaremos, y por la constante elástica de la palanca; las palancas con constantes menores nos permiten detectar fuerzas más débiles.

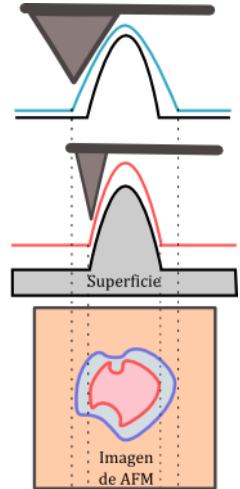
En la figura al margen se muestra como el radio de la punta es uno de los factores más importantes en la determinación de la resolución del microscopio. Puntas de menor tamaño permiten una mejor estimación del tamaño y contorno de los objetos a estudiar pudiéndose llegar a obtener imágenes de resolución atómica operando bajo condiciones especiales de presión y temperatura.

### 1.3.2.2 Detección del movimiento de la micropalanca: el fotodiodo

El sistema más utilizado en la actualidad se basa en la reflexión de un haz láser en el extremo de la micropalanca. La luz reflejada se recoge en un fotodiodo de cuatro segmentos y el movimiento de la micropalanca se detecta como variaciones en la posición del haz reflejado.

### 1.3.2.3 El movimiento de la muestra: El piezoelectrico

El tipo de estudios que se realizan con un microscopio de fuerzas requieren de un sistema de posicionamiento relativo de la punta y la muestra de gran precisión, 1 pm en la dirección vertical y de 10 pm lateralmente. Esta precisión se obtiene utilizando *cristales piezoeléctricos*^d. Los piezoeléctricos más utilizados actualmente tienen forma de tubo dividido en cuatro segmentos longitudinales. A los segmentos enfrentados se aplican voltajes de signo opuesto de forma que el tubo se curva proporcionando movimiento en dos dimensiones. El movimiento en la dirección vertical se consigue mediante otro electrodo situado en el interior del tubo. El máximo desplazamiento que se puede obtener con un piezoeléctrico depende de sus dimensiones y del tipo de material cerámico utilizado en su construcción.



**Influencia del radio de la punta del AFM sobre el tamaño de los motivos**

^d La piezoelectricidad (del griego ppecho, "estrujar o apretar") es un fenómeno presentado por determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también se presenta a la inversa, esto es, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de someter los cristales a un voltaje exterior o campo eléctrico, recuperan su forma.

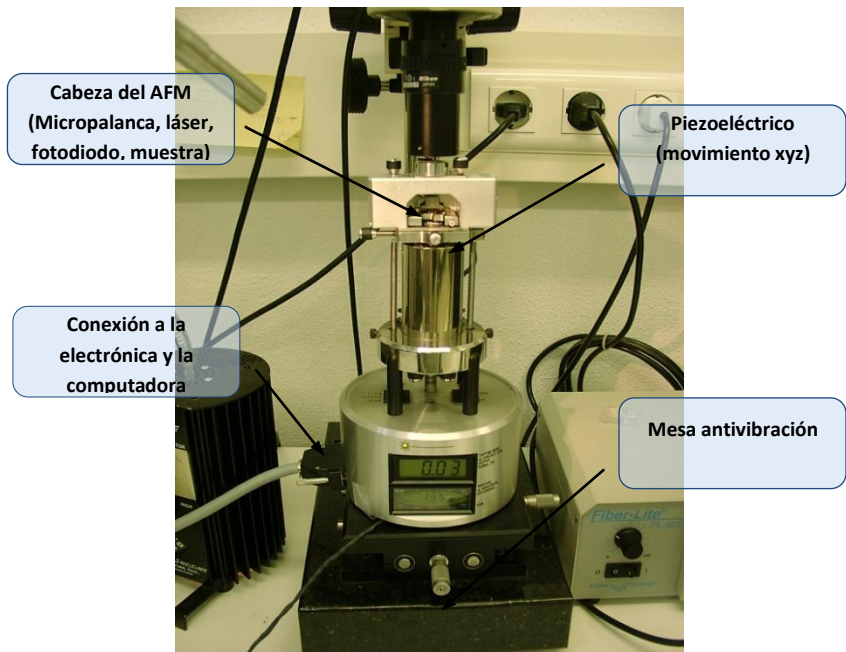
### 1.3.2.4 El generador de pulsos

Para poder escribir motivos de óxido mediante la técnica de oxidación local se necesita poder controlar la posición de la punta, así como la capacidad de aplicar un voltaje, de intensidad y duración variables, entre punta y superficie. Para ello se utiliza un programa informático que, mediante órdenes computacionales, controla el desplazamiento lateral y vertical de la muestra y la aplicación de señales de voltaje en los puntos deseados.

### 1.3.2.5 Otros elementos

Las vibraciones mecánicas y acústicas pueden interferir en el buen funcionamiento del equipo con el consecuente detrimento de la calidad de las imágenes obtenidas. Es por ello que frecuentemente el microscopio se sitúa sobre una columna suspendida mediante elementos elásticos o bien se apoya en una mesa antivibración.

Como se verá en próximos apartados, la humedad relativa es un parámetro que hay que controlar cuidadosamente durante el proceso de oxidación local. Esto se consigue mediante una pequeña campana de metacrilato conectada a una línea de aire saturado de agua, o simplemente controlando con un humidificador la humedad de la sala.



**Figura 1.3**

Fotografía del microscopio de fuerzas utilizado en este trabajo donde se pueden observar la campana de control de humedad y la mesa antivibración

En la Figura 1.3, se presenta parte del equipo utilizado durante el desarrollo de este trabajo. Aparecen en ella destacadas las partes más importantes de un AFM.

### 1.3.3 Modos y regímenes de operación en el microscopio de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica se utiliza para resolver problemas de muy diversa índole. Para afrontar las diferentes necesidades se han ido desarrollando diferentes métodos de utilización. A continuación se describen los modos de operación más extendidos. La principal diferencia entre ellos es el signo de las fuerzas (atractivas o repulsivas) que dominan la interacción entre la punta y la muestra.

#### 1.3.3.1 El modo de contacto

En este modo de trabajo la punta y la muestra están en contacto durante todo el experimento. Las fuerzas predominantes ante las que responde la micropalanca son de tipo repulsivo.

La punta se desplaza sobre la superficie mientras el sistema registra los cambios en la deflexión que sufre la micropalanca por medio del fotodiodo. Al mismo tiempo, un sistema de retroalimentación mantiene una deflexión constante mediante el movimiento del piezoeléctrico en la dirección vertical. Los movimientos del piezoeléctrico son almacenados de tal forma que, finalmente, es posible obtener un mapa topográfico tridimensional de la superficie.

Las principales ventajas e inconvenientes que presenta este método son las siguientes.

- La adquisición de la imagen es más rápida que en los métodos de no contacto.
- Es posible llegar a obtener imágenes con resolución atómica.
- El contacto entre punta y muestra desgastan rápidamente la punta.
- La muestra puede resultar dañada, hay que guardar especial cuidado con muestras que puedan ser deformadas por la acción de la punta.

#### I. Ventajas del modo de Contacto

#### II. Inconvenientes del modo de Contacto

### 1.3.3.2 El modo de no contacto

En este modo de trabajo la punta y la muestra no están en contacto permanente. Las fuerzas predominantes ante las que responde la micropalanca son de tipo atractivo.

En los modos de no contacto la micropalanca se hace oscilar a su frecuencia de resonancia mediante un piezoeléctrico adicional mientras se desplaza la punta sobre la muestra. La oscilación se recoge en el fotodiodo a través de la reflexión del haz láser.

En este modo de operación interacciones de Van der Waals, dipolo-dipolo y otras fuerzas de largo alcance entre punta y muestra cambian la frecuencia de la oscilación de la micropalanca, su amplitud y su fase (véase apartado 1.3.4). Para tomar una imagen la magnitud que se mantiene constante puede ser la frecuencia de oscilación o la amplitud. Como en el caso anterior, los movimientos del piezoeléctrico se usan para mantener una de estas magnitudes constante, lo que proporciona una imagen de la superficie.

Esta forma de trabajo con el AFM se suele dividir en dos subclases, el llamado *contacto intermitente* y el modo o *régimen de no-contacto*. Podríamos decir que la diferencia entre ambos experimentalmente es que en el modo de no-contacto punta y muestra no entran en contacto en ningún momento, mientras que en el modo de contacto intermitente punta y muestra entran en contacto al final de la oscilación.

Nuevamente este modo de trabajo tiene algunas ventajas e inconvenientes:

#### I. Ventajas del modo de NO contacto

- Permite la observación de muestras blandas.
- En los modos de no contacto, aparte de las variaciones en la frecuencia de oscilación de la micropalanca relacionadas con la topografía de la muestra, se adquieren simultáneamente las variaciones en la fase de dicha oscilación. A partir de estas variaciones se puede obtener información composicional.
- La ausencia de contacto entre muestra y punta alarga la vida de la punta.

- **La velocidad de adquisición de las imágenes es más lenta.**
- Las imágenes pueden ser más difíciles de interpretar debido a la presencia de cargas superficiales o la adsorción de agua por parte de la muestra.

## II. Inconvenientes del modo de NO contacto

En el desarrollo de esta memoria se ha trabajado con superficies funcionalizadas sobre las que se han nanofabricado localmente patrones óxido de silicio, y en las que finalmente, se han depositado y visualizado moléculas relativamente frágiles de  $Mn_{12}$ . En este proceso la integridad de las moléculas de  $Mn_{12}$  y el tamaño y durabilidad de la punta son factores esenciales para asegurar una buena reproducibilidad y resolución. Es por ello que todas **las imágenes que aparecen en este trabajo han sido tomadas operando en régimen de no contacto.**

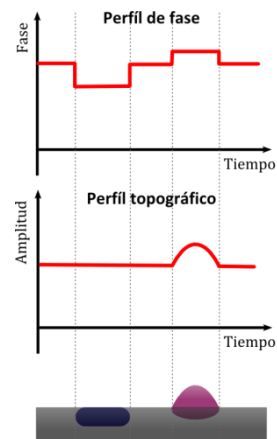
**¿Qué modo de contacto es el más adecuado para nuestro problema particular?**

### 1.3.4

#### Perfiles topográfico y de fase

Como se ha comentado más atrás, en el modo de no contacto la punta se excita a su frecuencia de resonancia por medio de un piezoeléctrico. Cuando la punta interactúa con la muestra, no sólo se producen variaciones en la amplitud de la oscilación sino también su fase. Mientras que las variaciones de amplitud contienen información sobre los cambios en la topografía de la muestra, la fase de la oscilación es muy sensible a las propiedades del material. La información que se puede obtener a partir de los cambios en la fase de la oscilación de la micropalanca va más allá de la topografía de la muestra, permitiendo entre otras cosas detectar cambios en su composición química y viscosidad. De esta forma, las imágenes de fase aparte de dar información sobre la naturaleza del material permiten detectar cambios de contorno y detalles finos que de otra forma quedarían oscurecidos por una topografía irregular del sustrato.

Ahora que conocemos con un poco más de profundidad el microscopio de fuerza atómica, vamos a ver en la próxima sección el funcionamiento y posibilidades de la técnica de nanolitografía por oxidación local.



Superficie de la muestra  
**Diferente información obtenida a partir de los perfiles topográficos y de fase**

## 1.4

### El método de oxidación local mediante microscopio de fuerzas

A partir de la idea de que la interacción entre punta y muestra puede ser utilizada para modificar superficies, a las diferentes aproximaciones existentes al problema de la nanofabricación y estampado^{37,38} se han añadido las técnicas basadas en el uso de las microscopías SPM: AFM y STM.³⁹⁻⁴¹

Desde los primeros experimentos de modificación de superficies con STM en 1990 en los que, Eigler y Schweizer consiguieron mover átomos de Xe sobre una superficie de Ni⁴² y, posteriormente, en 1992 en los que Hasegawa y Avouris consiguieron desabsorber átomos de una superficie de oro,⁴³ quedaron patentes las enormes posibilidades del STM como herramienta para la manipulación atómica. Sin embargo, las condiciones de alto vacío y bajas temperaturas necesarias, unidas a la necesidad de trabajar con muestras conductoras o semiconductoras, han limitado el uso del STM en la construcción de dispositivos.

Por el contrario, dados los pocos requerimientos experimentales que presenta el AFM en cuanto a la naturaleza de la muestra, junto con el progresivo aumento en la versatilidad de los equipos en cuanto a los modos de trabajo se refiere³⁷ han hecho que el uso del AFM, como herramienta para la nanofabricación, se haya extendido durante los últimos años.⁴⁴

Dentro del elenco de posibilidades de modificación de superficies, unos de los que han alcanzado mayor éxito son aquéllos que se basan en la aplicación de un voltaje entre una punta y una muestra conductora para alterar las propiedades físicas o químicas del sustrato, o de una película previamente depositada sobre el mismo. De entre éstas, uno de los más utilizados es aquel en que este potencial se utiliza para la oxidación local de la superficie,⁴⁵ en especial para la oxidación local del silicio. Aunque los primeros experimentos se llevaron a cabo usando un STM sobre muestras de silicio,⁴⁶ el AFM, finalmente, ha acabado por desbancar al STM. Paralelamente la variedad de sustratos sobre los que se ha demostrado la oxidación local se ha ampliado enormemente.^{47,44}

### 1.4.1

#### Formación de capilares líquidos

Al aire o en otras atmósferas húmedas, tanto la muestra como la punta están cubiertas con una capa de agua adsorbida. Como veremos a continuación, la formación de un menisco de agua entre la punta y la superficie que proporcione los iones y el medio adecuado para la reacción, es un elemento fundamental para la oxidación local.⁴⁸ Adicionalmente el menisco va a confinar la reacción de oxidación dentro de sus límites, pues va a focalizar el campo eléctrico resultante de la aplicación de la diferencia de potencial entre punta y muestra necesario para que se dé la oxidación.

En el modo de no contacto se pueden llegar a formar meniscos cuando la separación entre punta y muestra es lo suficientemente pequeña, por la coalescencia de las capas de agua adsorbidas sobre las superficies o a partir de la condensación del agua contenida en el ambiente.^e No obstante, los capilares líquidos se pueden llegar a formar también, aplicando un campo eléctrico entre la punta y la superficie. La formación del menisco puede llegar a darse incluso, en el caso en el que la punta y la muestra estén separadas una distancia mayor que la distancia máxima para la cual es posible formar un menisco por efecto de la proximidad.

En ambos casos la distancia a la que se consigue formar el capilar líquido, necesario para que se pueda producir la oxidación de la superficie, va a depender de la humedad relativa. La humedad, es por tanto, un factor adicional a controlar durante el proceso de oxidación.

### 1.4.2

#### Oxidación local en el modo de no contacto: Oxidación anódica

El diseño experimental utilizado para aplicar voltaje entre punta y muestra es el mostrado en la Figura 1.4. La punta se conecta a tierra y la

---

^e La ecuación de Kelvin describe la condensación de meniscos por efecto de la proximidad de dos superficies. Esta ecuación predice que la separación a la cual puede formarse un capilar para una determinada humedad relativa es aproximadamente igual al doble del radio de Kelvin:

$$R_K = \frac{\gamma_L \cdot V}{k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

Donde  $\gamma_L$  es la tensión superficial del líquido,  $V$  el volumen molar del líquido,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura y  $p$  y  $p_0$  son la presión atmosférica y la presión de referencia respectivamente.

señal de voltaje se aplica positiva a la muestra, el sustrato actúa como ánodo y la punta actúa como cátodo, el proceso se conoce como *oxidación anódica*^f.

#### 1.4.2.1 Dinámica del proceso de oxidación

Cuando se aplica un voltaje entre una muestra y una punta separadas una distancia mayor que el doble del radio de Kelvin, durante un tiempo conocido es decir un *pulso* por efecto de las fuerza electrostáticas la micropalanca se defleca y su amplitud se amortigua. Si el voltaje aplicado es mayor que un cierto *voltaje umbral* ( $V_u$ )^g se formará un capilar líquido entre la muestra y la punta.

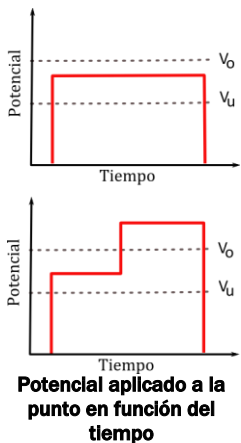
Aunque el la formación del capilar líquido requiere de la aplicación de un potencial mínimo para formarse, puede llegar a sobrevivir decenas de segundos tras el fin del pulso, siempre que la punta no se desplace sobre la muestra o el circuito de retroalimentación del AFM entre en funcionamiento. Se observa por tanto, un fenómeno de histéresis;

No debemos confundir el potencial umbral  $V_u$ , es decir el potencial mínimo necesario para que se forme un menisco de agua, con el valor del potencial mínimo requerido para que la reacción de oxidación ocurra de forma eficiente: *potencial mínimo de oxidación*  $V_o$  ( $V_o > V_u$ ). Por ejemplo, en dos experimentos paralelos, se aplican una serie diferente de pulsos entre la punta y la muestra. En el primer experimento se aplica un pulso largo de potencial  $V_u < V < V_o$  (Figura al margen arriba), mientras que en el segundo experimento, se sucede un pulso de corta duración con  $V > V_u$ , con otro de  $V > V_o$  (Figura al margen abajo). Mientras la probabilidad de oxidación en el experimento uno es despreciable, en el experimento dos es cercana a uno.

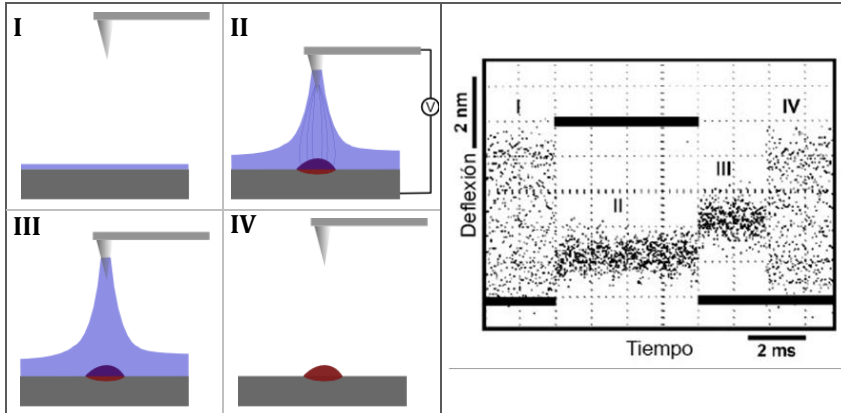
De esta forma en función del comportamiento de la punta/micropalanca el proceso de oxidación local se puede dividir en cuatro etapas. (Figura 1.4)

^f Aunque el AFM puede usarse para el análisis de muestras tanto conductoras como no conductoras, el proceso de oxidación requiere de muestras conductoras o semiconductoras que permitan la circulación de corriente entre punta y muestra.

^g El valor de este voltaje umbral aumenta con la distancia entre punta y muestra y disminuye con la humedad relativa.







**Figura 1.4**

Comportamiento de la punta/micropalanca durante el proceso de oxidación local en modo de no contacto

Diferentes fases del proceso (izquierda)

Amplitud de la oscilación de la micropalanca en cada una de las fases (derecha)

- I. La micropalanca oscila en su posición de equilibrio.
- II. La formación de un menisco de agua es promovida por la aplicación de un voltaje ( $V > V_u$ ) entre punta y muestra. El silicio actúa como ánodo. Si  $V > V_o$ , empieza a crecer óxido de silicio en el espacio confinado dentro del menisco. La aplicación de un pulso entre punta y muestra provoca la amortiguación de la amplitud y un desplazamiento de la posición de equilibrio hacía la muestra.
- III. El menisco permanece aun después de que el pulso haya acabado. La oscilación permanece amortiguada tras el pulso.
- IV. Cuando se rompe el capilar líquido o se pone en marcha un circuito de retroalimentación la amplitud y posición de equilibrio se recuperan. La punta vuelve a su posición inicial.

De esta forma podemos concluir que *el tamaño del menisco* formado depende de: i) radio de la punta, ii) la humedad relativa, iii) la distancia entre la punta y muestra, iv) la intensidad del voltaje aplicado para la formación del menisco y v) la duración del pulso semilla. Por otra parte *el tamaño final de las marcas de óxido* es función de la intensidad del voltaje aplicado y del tiempo de oxidación.

**De qué depende el tamaño del capilar líquido y las marcas de óxido:**

Aunque muchos grupos han dedicado sus esfuerzos al estudio de la cinética de la oxidación local con la intención de poder controlar el tamaño de las marcas de óxido, así como la relación anchura-altura, no existe todavía una teoría que pueda explicar completamente la cinética de oxidación. Las teorías y modelos que tratan de explicar la cinética del crecimiento de óxido quedan fuera del alcance de este trabajo. Nos limitaremos aquí a reseñar de manera general el mecanismo de formación del óxido de silicio mediante oxidación local, sin entrar en más detalles.

#### 1.4.2.2 Naturaleza de los óxidos formados

Antes de empezar, me gustaría hacer aquí una pequeña aclaración: generalmente, en la literatura se habla de oxidación local del silicio. Sin embargo, hay que ir con cuidado y saber a qué se está haciendo referencia. El término *silicio* o *silicio desnudo* (en inglés *bare silicon*) se usa para hacer referencia al silicio cuya superficie no ha sido oxidada por medios químicos o electroquímicos, no es estable al aire y en presencia de humedad u oxígeno reacciona para dar una fina capa de óxido. Esta capa de *óxido nativo* (*native oxide* en inglés), de unos 10 Å de espesor, pasiva la oxidación del silicio. Por tanto el óxido nativo no debe confundirse con el óxido de silicio que se obtiene al calentar silicio en presencia de oxígeno, para obtener lo que se conoce como óxido de silicio térmico, o el óxido de silicio fabricado con AFM.

En el desarrollo del trabajo siempre se ha usado sustratos cubiertos con óxido nativo.

Durante el proceso de oxidación los iones deben migrar a través de la capa de óxido en crecimiento. Sin ayuda de un campo eléctrico o un incremento de la temperatura que aceleren el transporte iónico, la oxidación de la superficie es cinéticamente inviable y la superficie queda pasivada. No obstante, la aplicación de un potencial entre punta y muestra permite el crecimiento de capas relativamente gruesas de óxido incluso a temperatura ambiente. Aunque existe un límite para el crecimiento del óxido, ya que a medida que la capa crece, el campo eléctrico se hace más débil debido a la progresiva acumulación de carga en el reciente óxido de silicio. La velocidad de crecimiento disminuye progresivamente hasta que finalmente, el crecimiento se detiene en un cierto grosor determinado por el valor del potencial aplicado.

Estudio del crecimiento preferencial de agregados de Mn₁₂ sobre marcas de óxido de silicio.

Las reacciones que tienen lugar durante la formación del óxido son las siguientes:⁴⁹

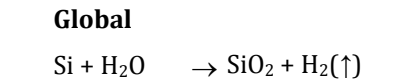
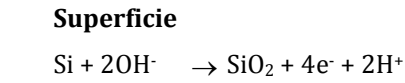
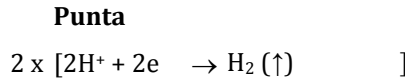
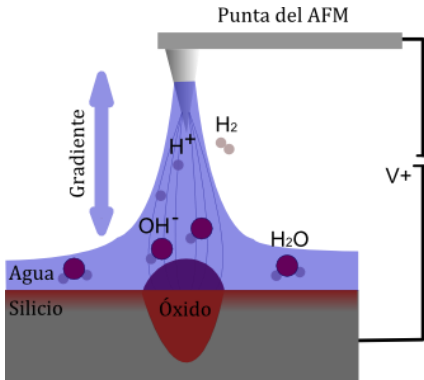


Figura 1.5

Esquema del proceso de oxidación local y especies implicadas

Globalmente, el silicio reacciona con el agua para dar óxido de silicio e hidrógeno. Debido al potencial aplicado durante la reacción el agua se disocia y los iones resultantes migran en presencia del campo eléctrico aplicado. El silicio de la superficie es atacado por los aniones hidroxilo para dar óxido de silicio (*reacción anódica*), mientras que en la punta se genera hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua (*reacción catódica*).

## 2

### Discusión y resultados

#### 2.1

#### Estudio del crecimiento preferencial de agregados de Mn₁₂ sobre marcas de óxido de silicio.

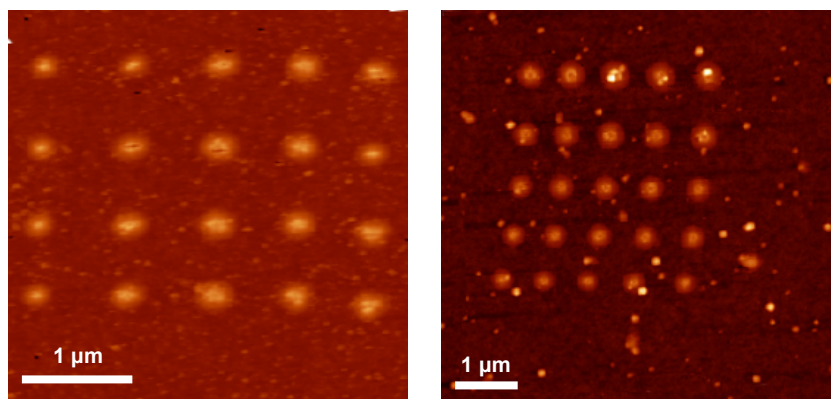
En una primera parte hemos estudiado la posible preferencialidad de los derivados Mn₁₂-acetato (neutro) y Mn₁₂-betaína (catiónico) a la hora de ordenarse sobre una superficie en la que se habían fabricado marcas de óxido mediante la técnica de oxidación local con AFM. Para ello sendas gotas de una disolución **1 μM** en acetonitrilo^{ff} (ca. 20 μL) de Mn₁₂-acetato

^{ff} Las masas moleculares usadas para el cálculo de las concentraciones de las disoluciones de Mn₁₂-acetato y Mn₁₂-betaína fueron respectivamente 1796 y 4755 g/mol. No se consideró la contribución de las moléculas de disolvente de cristalización, pues éstas pueden llegar a perderse con el tiempo.

y  $Mn_{12}$ -bet se dejaron evaporar sobre un sustrato de silicio localmente oxidado.

**Figura 2.1**

Motivos fabricados sobre silicio nativo después de depositar  $Mn_{12}$ -acetato (derecha) y  $Mn_{12}$ -bet (izquierda) usando litografía por oxidación local

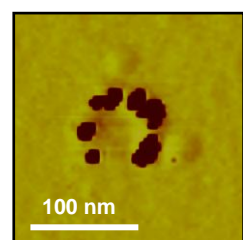
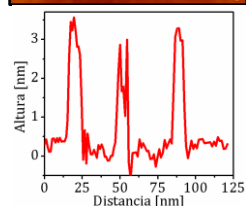
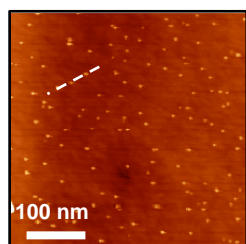


Las partículas que se observan con el AFM resultaron de un diámetro de unos 3.2 nm de alto y una anchura media de unos 14 nm para el caso del  $Mn_{12}$ -acetato y de 3.3 nm x 15 nm en el caso del  $Mn_{12}$ -bet (Figura 2.1). Estos valores difieren notablemente de las dimensiones obtenidas a partir de medidas de difracción de RX (1.2 nm x 1.7 nm para el  $Mn_{12}$ -acetato y 1.6 nm x 2.2 nm para el  $Mn_{12}$ -bet), lo que podría indicar la presencia de agregados moleculares. Debemos señalar que la *convolución de la punta* (véase Sección 1.3.2.1) puede producir imágenes de partículas con un diámetros aparente de 2 a 5 veces mayor que el real. La agregación aparente de las moléculas de  $Mn_{12}$  podría ser un artefacto resultante de esta convolución.

De hecho, como se muestra en la figura al margen, los tamaños de las partículas observadas se mantienen prácticamente constantes. Cuando se utilizan disoluciones de  $Mn_{12}$  mas concentradas, junto con estas partículas que mantienen su tamaño prácticamente constante aparecen otras mucho mayores en forma de grandes depósitos que indican la formación de agregados. Aunque se trató de reducir el tamaño de los agregados sonicando prolongadamente las disoluciones antes de la deposición, el tamaño de las partículas más pequeñas quedó inalterado.

El reducir más la concentración de las disoluciones utilizadas podría entrar dentro del terreno de la homeopatía y no de la química,⁹⁹ pudiendo

⁹⁹ Como medida de control se analizaron muestras de concentración 1  $\mu M$  por RMN, ESI-MS y UV-Vis, en ninguna de ellas se vio ninguna señal que pueda asociarse a la presencia de  $Mn_{12}$ -bet en disolución. Sin embargo la presencia de partículas en las imágenes de AFM sobre la



**Moléculas de  $Mn_{12}$ -bet depositadas sobre una superficie de óxido de silicio (perfil topográfico, arriba) y sobre un punto de óxido (abajo, perfil de fase)**

llegar a poner en peligro la integridad de las moléculas. Se decidió por ello, elegir una concentración 1  $\mu\text{M}$  como concentración de trabajo.

Los datos permitieron estimar el **número de partículas por unidad de área**, tanto en las zonas donde se había crecido óxido, como en las que no se había hecho. En el caso del Mn₁₂ neutro, el *factor de preferencialidad*;  $r = N(\text{Dentro}) / N(\text{Fuera})$  definido como la relación entre el número de partículas dentro y fuera de las marcas de óxido, se aproximaba a 1 (Figura 2.1), en el caso del derivado catiónico se obtuvo un valor  $r = 7$ , llegándose en algunos casos a un valor próximo a 10.

A partir de estas experiencias parece deducirse que:

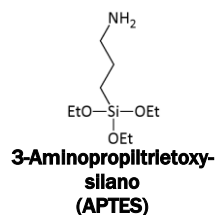
- i. El Mn₁₂ neutro no siente preferencialidad a la hora de depositarse sobre la superficie de silicio o sobre los motivos de óxido de silicio. No obstante, el Mn₁₂ catiónico siente cierta atracción preferencial por las marcas de óxido frente a la superficie de óxido nativo resultante del tratamiento de limpieza de los sustratos.
- ii. Aunque debido a la convolución entre la punta y la moléculas de Mn₁₂ es difícil estimar el número de moléculas contenidas en las partículas observadas por AFM, podemos postular que los motivos contienen como máximo unas pocas moléculas de Mn₁₂.

La preferencialidad que siente el Mn₁₂ catiónico por los motivos de óxido, en contraste con el comportamiento del Mn₁₂ neutro, se atribuye a las atracciones electrostáticas entre las moléculas de Mn₁₂-bet y las cargas negativas provenientes de los iones OH⁻, que quedan atrapados dentro de los motivos de óxido al finalizar el pulso (Figura 1.5).⁵⁰⁻⁵²

Aunque el ordenamiento era esencialmente bueno, el factor de preferencialidad para el Mn₁₂-bet no era lo suficientemente alto. Por ello, el siguiente paso fue tratar de mejorar dicha preferencialidad, pues el posicionamiento nanométrico es condición indispensable para cualquier

---

*superficie de las muestras parece probar la existencia de Mn₁₂-bet en dichas disoluciones, los estudios de XPS y ToF-SIMS (vid infra) indican que los racimos de Mn₁₂-bet mantienen su integridad después del proceso de deposición.*

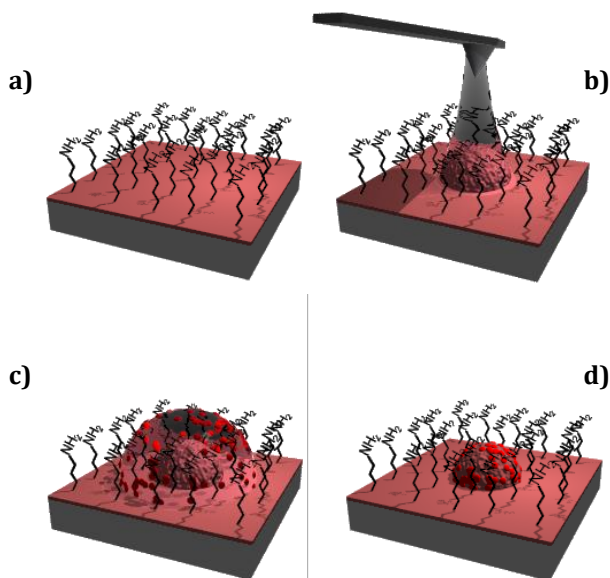


posible aplicación tecnológica futura del método. Lo que se hizo fue funcionalizar toda la superficie con un derivado catiónico de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) con la idea debilitar la interacción del  $Mn_{12}$  catiónico con la superficie de silicio por medio de fuerzas repulsivas.

## 2.2

### Estudio del crecimiento preferencial de agregados de $Mn_{12}$ sobre marcas de óxido de silicio crecidas sobre superficies amino funcionalizadas.

Cuando se empezó este trabajo en la literatura existían algunos ejemplos en los que se combinaban las técnicas de nanolitografía con AFM y autoensamblaje para conseguir el ordenamiento controlado de moléculas de ferritina⁵³ o nanopartículas de oro.⁵⁴ En ellos, lo que se hacía era fabricar marcas de óxido sobre una superficie de silicio funcionalizada con una monocapa de un compuesto terminado en un grupo metilo, haciendo crecer después sobre los motivos de óxido una monocapa de un compuesto aminoterminado positivamente cargado en las condiciones de reacción. La diferente afinidad de las especies a depositar por las distintas monocapas, se utilizaba para guiar el ensamblaje de las moléculas en disolución sobre las zonas aminofuncionalizadas. En sendos casos lo que se lograba era el ordenamiento de especies negativamente cargadas (moléculas de ferritina o nanopartículas de oro) sobre una superficie aminoterminada positivamente cargada. Se pensó que el efecto contrario, de repulsión entre la superficie cargada positivamente y las moléculas de  $Mn_{12}$ -catiónico, también debía ser posible. En este caso las moléculas de  $Mn_{12}$ -bet deberían evitar las zonas aminofuncionalizadas para concentrarse preferencialmente sobre los motivos de  $SiO_2$ . Consecuentemente, en una segunda fase del trabajo se trató de poner a prueba esta hipótesis, estudiando el crecimiento preferencial de agregados de  $Mn_{12}$  catiónico sobre marcas de óxido crecidas sobre superficies de silicio aminofuncionalizadas.

**Figura 2.2**

Procedimiento esquemático para la deposición nanométrica de Mn₁₂-bet sobre silicio

a) Formación de una monocapa aminoterminada sobre Si(100)

b) Oxidación local de una región de la superficie

c) Deposición de una gota de disolución de SMM (discos rojos)

d) Después del lavado las moléculas de Mn₁₂ quedan adheridas a los motivos de óxido

El procedimiento seguido para la deposición de moléculas de Mn₁₂-bet se presenta esquemáticamente en la Figura 2.2. La superficie de una oblea de silicio se funcionalizó con una monocapa de APTES. En algunos experimentos se crecieron también motivos de óxido de silicio sobre la superficie de la muestra mediante litografía por oxidación local (LON)^{55,56} y depositó después una gota de disolución de Mn₁₂-bet 1 μM en acetonitrilo (ca. 20 μL) sobre el sustrato de silicio. El tiempo de deposición varió entre 30 s y varios minutos.

Después de la deposición, el sustrato se limpió copiosamente con acetonitrilo y se secó bajo corriente de nitrógeno.

En una primera serie de experimentos se prepararon muestras silicio funcionalizadas con una monocapa aminoterminada sobre la que se depositaron disoluciones de Mn₁₂-bet en acetonitrilo. A partir de los diferentes experimentos realizados se obtuvieron varias conclusiones:

- i. Cuando se usan sustratos de silicio sin marcas de óxido el número de partículas que quedan fijadas sobre la superficie aminofuncionalizada es menor que sobre una que no lo está.

- ii. Si se deja evaporar totalmente la gota de disolución sobre la superficie funcionalizada el número de partículas que quedan retenidas sobre la superficie es muy elevado.

**Influencia del tiempo de deposición sobre el número de partículas de  $Mn_{12}$ -bet retenidas sobre los sustratos funcionalizados con APTES**

En una segunda etapa intentamos optimizar las condiciones experimentales con vistas a conseguir una posterior deposición preferencial de los derivados de  $Mn_{12}$  catiónico sobre las marcas de óxido, pues dejar evaporar secar las gotas conducía a muestras demasiado sucias. Para ello, se procedió a estudiar la influencia del tiempo de deposición sobre la cantidad de moléculas retenidas en una superficie aminofuncionalizada. Para evitar la rápida evaporación del acetonitrilo las muestras se cubrieron con un vaso de precipitados. Los tiempos ensayados variaron entre unos pocos segundos y varios minutos. A partir de los 5 minutos, la evaporación del disolvente llevaba nuevamente a la obtención de muestras que contenían agregados de moléculas de  $Mn_{12}$ -bet claramente visibles sobre la superficie. Sin embargo, para tiempos de deposición menores a los 4 minutos el número de partículas por unidad de área depositadas sobre la superficie de silicio aminofuncionalizada era cercano a cero.

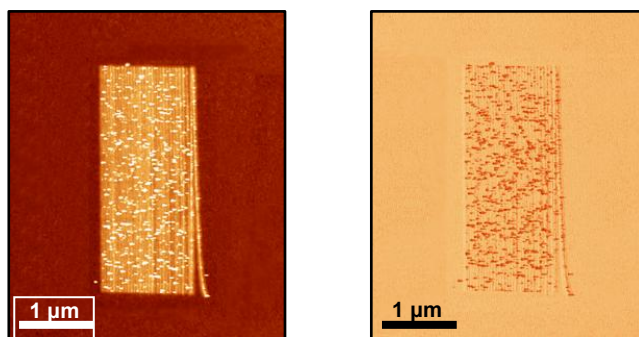
Una vez optimizado el tiempo de deposición, en una tercera etapa se repitieron los mismos experimentos pero esta vez sobre muestras en las que se había nanofabricado previamente marcas de óxido (Figura 2.3).

Se observó una deposición preferencial de las moléculas de  $Mn_{12}$ -bet sobre las marcas de óxido, quedando las moléculas homogéneamente distribuidas sobre las marcas de óxido (Figura 2.3).

**Figura 2.3**

Motivos fabricados usando LON

Antes (izquierda) y después de la deposición de  $Mn_{12}$ -bet  $1 \mu M$  durante 3 min (derecha)



Un vez llegados a este punto, un aspecto interesante es el de tratar de controlar, no sólo la posición de las moléculas sobre las marcas de óxido de silicio, sino también el número de moléculas que se depositan. Como se

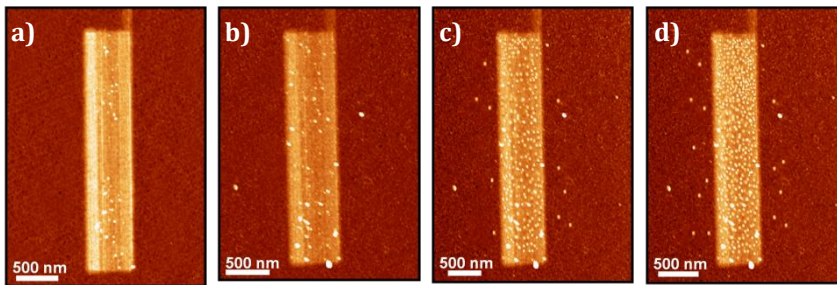


## Estudio del crecimiento preferencial de agregados de Mn12 sobre marcas de óxido de silicio crecidas sobre superficies amino funcionalizadas.

ha comentado más arriba, el control sobre la concentración de las disoluciones a depositar no parecía la forma más adecuada de afrontar este problema así que decidimos centrarnos en: a) el tiempo de deposición y b) control sobre el tamaño-altura del óxido nanofabricado.

La Figura 2.4 muestra imágenes del mismo patrón de óxido después de varias deposiciones sucesivas de 1, 1 + 1 y 1 + 1 + 1 + 1 minutos. Las muestras fueron lavadas copiosamente con acetonitrilo después de cada deposición. Mientras tras la primera deposición se observan 28 moléculas sobre el motivo de óxido, el número asciende a 60 tras la segunda. Después de la última deposición se llega a un recubrimiento del 70% con la distancia media entre partículas es de unos 35 nm. Tras cada deposición se observa que prácticamente todas las moléculas se mantienen ancladas a la superficie, lo que demuestra la fuerte interacción existente entre las moléculas y la superficie.

### a) Influencia del tiempo de deposición



**Figura 2.4**

Influencia del tiempo de deposición. Imagen de AFM de la superficie después de un tiempo de deposición de:

a) 1, b) 1+1, c) 1+1+1 y d) 1+1+1+1 minutos.

A partir de estas imágenes se pueden extraer algunas conclusiones:

- i. La densidad de las moléculas depositadas dentro de un patrón depende, para una concentración dada, del tiempo de deposición.
- ii. Mientras haya espacio disponible en el motivo de óxido de silicio, las partículas tenderán a disponerse de forma separada.

En una experiencia posterior se nanofabricó una franja rectangular formada por dos regiones con diferentes alturas con respecto al sustrato sin oxidar, de 3 nm una y de 2 nm la otra. Después de la deposición el número de partículas presentes en la sección más alta rebasó al de partículas depositadas en la sección más baja en un factor de seis

### b) Influencia del tamaño-altura de las marcas de óxido

aproximadamente. Por lo que se puede concluir que *el número de partículas depositadas depende de la altura de las marcas de óxido.*

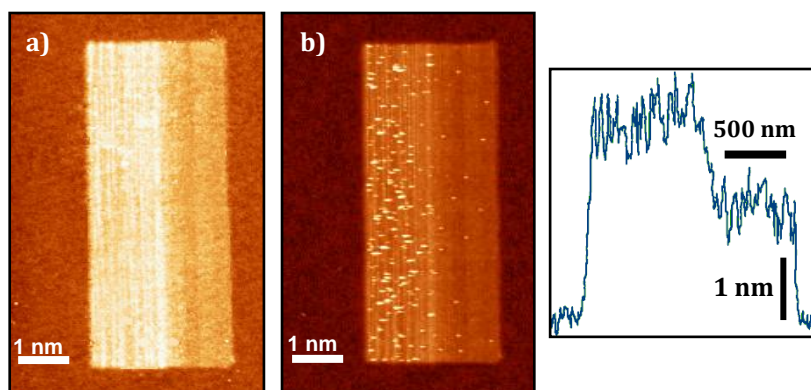
**Figura 2.5**

Motivos fabricados usando LON.

a) Antes

b) Después de la deposición de  $Mn_{12}$ -bet  $1 \mu M$  durante 3 min.

c) Sección vertical a través de la línea mostrada en a).



El hecho que en las zonas de las marcas de mayor altura sea donde se acumulan mayor número de partículas está relacionado con el número de cargas presente en las marcas óxido. Este valor va a depender de la duración e intensidad del pulso aplicado para su fabricación, en otras palabras: del volumen de la marca de óxido o de forma más intuitiva de su altura. Así el número de cargas no compensadas y por ello las interacciones electrostáticas entre superficie y moléculas de  $Mn_{12}$  catiónico serán mayores en las zonas de mayor altura de las marcas de óxido como se puede ver en la Figura 2.5.

### 2.2.1

#### Caracterización de las partículas depositadas.

Para comprobar si la integridad de las moléculas de  $Mn_{12}$ -catiónico se mantiene después del proceso de deposición, las superficies de silicio nativo y funcionalizado con una monocapa de APTES se pusieron en contacto con una disolución  $1 \mu M$  de  $Mn_{12}$ -bet en acetonitrilo durante 10 minutos. Las superficies resultantes (véanse imágenes al margen) fueron estudiadas usando Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia de Masas por Tiempo de Vuelo de los Iones Secundarios (ToF-SIMS)

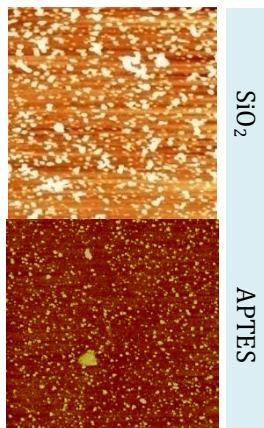
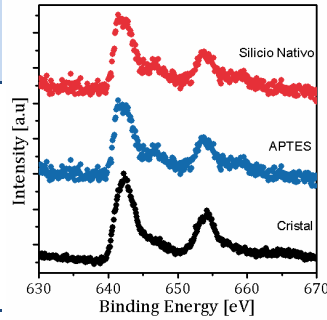


Imagen de AFM de la muestras analizadas utilizando XPS y ToF-SIMS

Las energías de enlace del espectro XPS de las muestras sobre las que se había depositado  $Mn_{12}$ -bet se corresponden bien con las de todos los elementos que se esperaría encontrar en este tipo de muestras (Tabla 2.12). Estas energías se corresponden bien con las obtenidos a partir de una muestra cristalina de  $Mn_{12}$ -bet.

Estudio del crecimiento preferencial de agregados de Mn₁₂ sobre marcas de óxido de silicio crecidas sobre superficies amino funcionalizadas.

Asignación	APTES	Silicio Nativo	Cristal Mn ₁₂ -bet
O 1s	C···O Mn ₁₂ O ₁₂		532.2 530.3
C 1s	Esqueleto carbonado	285.0	285.0
Mn 2p	C···O	289.2	289.2
	2p _{3/2}	642.2	642.3
	2p _{1/2}	654.0	654.0



**Tabla 2.12**

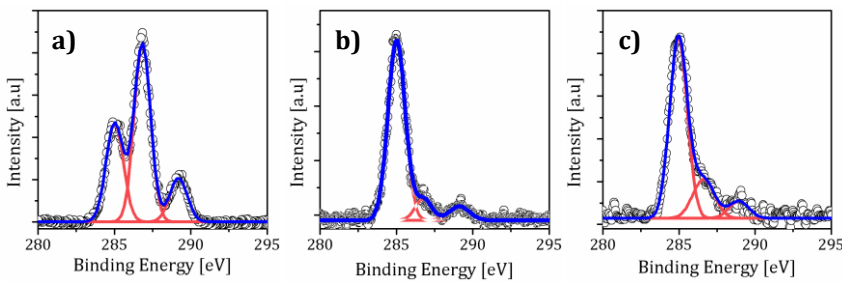
Energías de enlace [eV] a partir del XPS.

**Figura 2.6**

Espectro XPS del nivel Mn 2p del Mn₁₂-bet depositado sobre silicio nativo y APTES. Se muestra también el espectro de un cristal de Mn₁₂-bet

En la Figura 2.6 se pueden comparar los espectros XPS del pico Mn 2p de una muestra cristalina de Mn₁₂-bet, el de una superficie de silicio y el de una superficie de silicio funcionalizado con una monocapa de APTES sobre las que se había depositado Mn₁₂-bet 1 μM en acetonitrilo durante 10 minutos.

La zona C 1s de los espectros está dominada por la presencia de la señal del carbono espontáneo (Figura 2.7.b y c). La deconvolución de las señales confirma la correspondencia con las señales de la muestra cristalina (Figura 2.7.a). El pico O 1s (no mostrado) se encuentra totalmente dominado por una única señal muy intensa atribuida a los grupos Si-O del sustrato de silicio y no ofrece ninguna información. Las energías de los picos más importantes del espectro XPS junto con la asignación propuesta para cada una de las señales se presentan en Tabla 2.12.



**Figura 2.7**

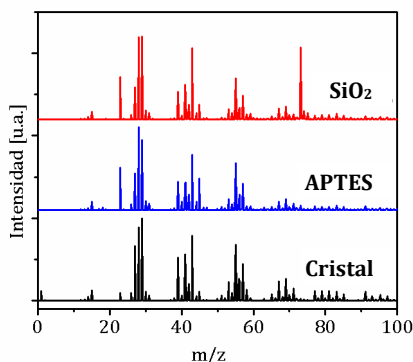
Espectros de XPS del nivel nuclear C1s de Mn₁₂-bet.

- a) Monocristal
- b) Sobre silicio nativo
- c) Sobre silicio modificado con APTES

En el caso de los datos obtenidos a partir de la ToF-SIMS, aunque la intensidad de la radiación utilizada previene la detección de picos de masa elevada,⁵⁷ nuevamente los datos muestran una buena correspondencia entre las muestras depositadas y los cristales de Mn₁₂-bet (Figura 2.8). Así, en los datos las muestras depositada son visibles un gran número de fragmentos característicos de la especie policatiónica Mn₁₂-bet (Tabla 2.13).

**Figura 2.8**  
Espectro ToF-SIMS del Mn₁₂-bet.

**Tabla 2.13**  
Picos característicos en el espectro ToF-SIMS del Mn₁₂-bet



<i>m/z</i>	Asignación
55	Mn ⁺
77	{(HO) ₂ C-CH ₂ -NH ₃ } ⁺
91	{(HO) ₂ C-CH ₂ -NH ₂ (CH ₃ ) ₂ } ⁺
103	{HO ₂ C-CH ₂ -N(CH ₃ ) ₂ } ⁺
105	{(HO) ₂ C-CH ₂ -NH(CH ₃ ) ₂ } ⁺
107	{Mn(H ₂ O)(OH) ₂ } ⁺
115	{Mn-O ₂ CH-CH ₃ } ⁺
117	{O ₂ C-CH ₂ -N(CH ₃ ) ₃ } ⁺
129	{Mn-O ₂ C-CH ₂ -NH ₂ } ⁺
141	Mn ₂ O ₂ ⁺
191	{(HO) ₂ Mn-O ₂ C-CH ₂ -N(CH ₃ ) ₂ } ⁺

### 2.2.2

#### Interacciones electrostáticas como factor determinante para el posicionamiento de derivados de Mn₁₂

A la hora de explicar el diferente comportamiento de los SMM Mn₁₂-acetato y Mn₁₂-bet cuando se depositan sobre superficies de silicio nanolitografiadas y funcionalizadas o no con APTEs, y dado el gran parecido estructural entre ambos compuestos, podemos suponer que la diferente forma de interactuar con las superficies va a quedar esencialmente determinada por su carga. Parece lógico pues, que las interacciones más importantes a la hora de explicar este diferente comportamiento sean las de tipo electrostático y, en menor medida las interacciones de tipo dipolar. Considerando estos dos tipos de interacciones como las únicas posibles trataremos de racionalizar los resultados obtenidos.

Lo primero que parece observarse es que el número de moléculas de Mn₁₂ catiónico que quedan retenidos en la superficie de óxido nativo es, al menos, unas dos veces mayor al número de moléculas que lo hacen en el caso del derivado neutro (véase Figura 2.1). En principio esto es lo que cabría esperar, pues el derivado cargado va a experimentar una mayor atracción de tipo carga-dipolo, dada la presencia de enlaces polares Si-OH en la superficie de óxido nativo. Este tipo de interacciones no van a ser tan importantes en el caso del derivado neutro.

De la misma forma, se podrían explicar los valores del factor de preferencialidad obtenidos:  $r = 1$  para el derivado neutro y  $r = 8$  para el catiónico (Figura 2.1). Dada la mayor rugosidad y la resultante mayor densidad de grupos silanol en el óxido de silicio fabricado con AFM con

## Estudio del crecimiento preferencial de agregados de Mn₁₂ sobre marcas de óxido de silicio crecidas sobre superficies amino funcionalizadas.

respecto al óxido nativo, las interacciones serán más intensas en las zonas donde se hizo crecer el óxido nanolitografiado. Esto va a favorecer la ordenación sobre los motivos de óxido del Mn₁₂-bet. Por otro lado, el carácter defectivo del óxido de silicio fabricado y su naturaleza no estequiométrica, hacen que durante su crecimiento queden atrapadas en su interior especies aniónicas.⁵⁰⁻⁵² Estos defectos en el óxido van a hacer aparecer cargas negativas en su seno. Las interacciones electrostáticas entre la superficie y el derivado de Mn₁₂ catiónico van a aumentar la capacidad del derivado cargado a la hora de discernir entre las superficies de óxido nativo y óxido nanolitografiado.

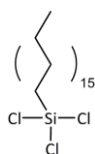
Un razonamiento similar se puede seguir para justificar el aumento en el factor de preferencialidad cuando se usan superficies funcionalizadas con una monocapa de APTES. *Si suponemos* que en las condiciones de trabajo los grupos aminoterminales están protonados, la repulsión electrostática entre la superficie y las moléculas de Mn₁₂ positivamente cargadas favorecerán que éstas solo queden retenidas sobre las marcas de óxido. Se incidirá de forma más detallada sobre las implicaciones de esta hipótesis un poco más abajo.

El hecho de que en las zonas de las marcas de mayor altura sea donde se acumulan mayor número de moléculas está relacionado con el número de cargas presente en las marcas óxido. Dicho número va a depender de la duración e intensidad del pulso aplicado para la fabricación de los motivos. En otras palabras, del volumen de la marca de óxido, o de forma más intuitiva, de su altura. Así, el número de cargas no compensadas y por ello las interacciones electrostáticas entre superficie y moléculas de Mn₁₂ catiónico serán mayores en las zonas de mayor altura de las marcas de óxido como se puede observar en la Figura 2.5.

Volviendo ahora a la hipótesis de una monocapa de APTES protonada. Se debe considerar que si se trabaja con monocapas aminoterminadas, la carga de la monocapa y, por tanto, las interacciones entre el sistema a deponer y la monocapa van a depender del pH,⁵⁸ ya que éste va a determinar si los grupos amino están o no protonados. Esta dependencia de la carga en función del pH se olvida en algunos trabajos, o no se le da la importancia que merece, haciéndose sólo referencia a la influencia del pH con respecto a la carga de las especies a deponer.

El valor de pH a partir del cual los grupos amino van a estar protonados queda determinado por su  $pK_a$ . A valores de pH menores al valor de  $pK_a$ , la superficie estará protonada. Sin embargo el valor que se toma de  $pK_a$  varía de unos trabajos a otros. Por poner algún ejemplo, Li y col. toman un valor de  $pK_a$  de 7.5⁵⁴ para el grupo amino, de una superficie funcionalizada con una cadena de 3-aminopropilo, para justificar que trabajando a pH = 6.5 su superficie esté positivamente cargada. No obstante, Horton y colaboradores dan un valor de  $pK_a$  de ca. 6⁵⁹ mientras Vezenov da un valor de  $pK_a$  = 4.1⁶⁰ para dicha superficie, con lo que la superficie no estaría protonada. Aunque las diferencias en los valores obtenidos podrían estar relacionados con la forma en la que se preparan las monocapas,⁶¹ existe una marcada diferencia entre los valores de  $pK_a$  de las moléculas libres en disolución y una vez ensambladas. El hecho de que los valores de las moléculas sobre las monocapas ( $pK_a$  = 4.1–6.5) sean menores al de las moléculas libres en disolución ( $pK_a$  ca. 10),⁶² podría deberse a que aunque la tensión superficial que debería esperarse para el sistema amino-agua es casi despreciable,⁶³ dichas monocapas resultan ser hidrofóbicas a pesar de contener grupos amino terminales. Esto se debe probablemente a un desorden en la estructura que acaba por exponer los grupos metileno de la cadena a la interfase, afectando el ambiente hidrofóbico que se crea y al valor de  $pK_a$  del grupo amino de las moléculas autoensambladas con respecto a de las moléculas libres.⁶⁰

Este hecho también se ve reflejado en las condiciones de oxidación necesarias cuando se trabaja con monocapas de APTES. La facilidad con la que se forma un capilar líquido entre la punta del microscopio y la superficie depende de la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie. Así, para crecer óxido sobre una monocapa hidrofoba de APTES se necesita una humedad relativa mayor, pulsos más largos y voltajes más altos, que para hacer crecer óxido sobre una superficie hidrofílica de óxido nativo, donde el contenido en agua es mucho mayor. En el caso de trabajar con monocapas de octadeciltriclorosilano (OTS) este efecto es todavía más pronunciado, requiriéndose condiciones todavía más drásticas.^{56,54} (Véase Sección 0, Tabla 5.15).



Octadeciltriclorosilano (OTS)

En nuestro caso estas discrepancias entre los valores de  $pK_a$  y del pH de protonación pueden ser todavía más pronunciadas, pues el proceso de deposición se lleva a cabo en acetonitrilo y no en agua. Aun en el hipotético caso de que los grupos amino no estuvieran protonados, el

hecho de haber sustituido la superficie polar de óxido nativo por una más apolar de APTES haría que el  $Mn_{12}$  catiónico tendiera a evitar dicho entorno apolar, reduciéndose así el número de moléculas presentes en la superficie funcionalizada con APTES, con respecto a una que no lo está. Sin embargo, experimentos de control en los que se depositaron derivados de  $Mn_{12}$  neutro y  $Mn_{12}$  catiónico sobre monocapas de APTES y monocapas metilterminadas de OTS demuestran que: mientras en el caso de las monocapas de OTS un número parecido de moléculas de  $Mn_{12}$ -acetato y  $Mn_{12}$ -bet que quedan retenidas sobre la monocapa es similar, las monocapas de APTES retienen en mayor medida las moléculas de  $Mn_{12}$ -acetato con respecto a las de  $Mn_{12}$ -bet. Esto apuntaría a la existencia de factores electrostáticos y no solo de tipo dipolar. En conclusión, un punto parece claro: *la funcionalización de la superficie con APTES ayuda a disminuir el número de moléculas de  $Mn_{12}$  catiónico que quedan retenidos sobre dicha la superficie.*

## 2.3

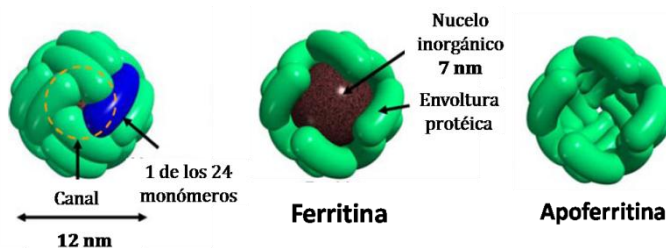
### Las interacciones electrostáticas como un método general de ordenamiento sobre superficies

Llegados a este punto, parecía claro que las fuerzas electrostáticas eran las que por un lado impedían que el derivado de  $Mn_{12}$ -bet se fijara sobre una superficie funcionalizada con APTES y por otro lado las que determinaban que éste quedara fijado sobre las marcas de óxido. Por lo tanto, esta aproximación electrostática debería ser extensible a otros sistemas cargados. Decidimos por tanto estudiar la posibilidad de organizar sobre superficies de silicio otras moléculas cargadas como por ejemplo la ferritina.

La *ferritina* es la proteína que se encarga del almacenamiento del hierro en los mamíferos.^{64,65} Consta de un núcleo inorgánico compuesto por diversos óxidos de hierro y de una envoltura proteica que lo rodea. Es posible eliminar el núcleo inorgánico y aislar la envoltura proteica. Hablaremos entonces de *apoferritina* y no de ferritina. Debido a su función biológica como reservorio de hierro, la envoltura proteica de la ferritina está formada por 24 monómeros que se ensamblan dejando canales entre sí. Estos canales permiten, en los sistemas *in vivo*, la entrada y salida de hierro a través de la envoltura proteica desde el núcleo inorgánico. Son

estos canales los que permiten utilizar la apoferritina como nanoreactor químico, pudiéndose por ejemplo sustituir el núcleo de óxido de hierro original por virtualmente cualquier otro material.⁶⁶ Se puede conseguir así, la síntesis de nanopartículas metálicas con una dispersión de tamaños muy reducida.

**Figura 2.9**  
La molécula de apo/ferritina. Partes y dimensiones



Estas características, junto al hecho de que recientemente hayan sido publicados por nuestro grupo varios trabajos en los que se han preparado apoferritinas cargadas con diversos materiales de interés,^{67,68} hizo plantearnos si se podría utilizar la apoferritina como vector genérico para el posicionamiento sobre puntos concretos de una superficie de apoferritinas cargadas con diversos materiales. El comportamiento del sistema, en cuanto a interacciones con la superficie se refiere, debía ser en principio, independiente de la naturaleza de la carga inorgánica.

Las proteínas están formadas por un gran número de aminoácidos cuyos grupos amino o carboxilato van a estar cargados en la mayoría de la escala de pH. Las proteínas son moléculas anfóteras.^{hh} y debía ser por tanto posible, al menos en principio, controlar la deposición de apo/ferritina sobre zonas concretas de una superficie mediante el uso de fuerzas electrostáticas.

### 2.3.1

#### El pH, un factor determinante a la hora de controlar la deposición de las moléculas de ferritina

Mientras que el Mn₁₂-bet tiene en su parte más externa 16 grupos betaína que le confieren una carga positiva. La carga de la apo/ferritina, compuesta por un elevado número de aminoácidos, va a depender del pH

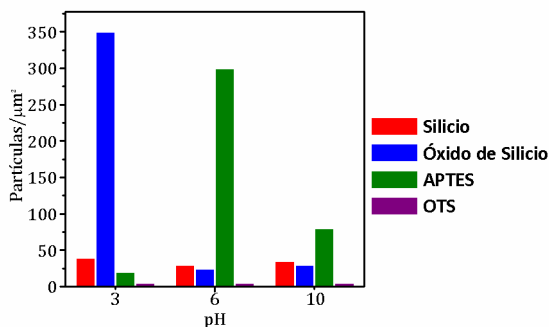
^{hh} Anfótero es la molécula que contiene un sustituyente capaz de actuar como base y otro de hacerlo como ácido, pudiendo actuar bien como ácido, o bien como base, según el medio en que se encuentre.



del medio. Así, a valores de pH por encima de su *punto isoeléctrico*ⁱⁱ ( $pI = 4.5$ ) va presentar una carga neta negativa, positiva por debajo, comportándose como una molécula esencialmente neutra a valores de pH próximos a 4.5. Por tanto, a  $pH < 4.5$  es de esperar que la ferritina se comporte como el derivado de  $Mn_{12}$ -bet. De este modo debería ser, en principio, posible aplicar el mismo método utilizado para la deposición de derivados de  $Mn_{12}$ -bet a la deposición de moléculas de ferritina.

### 2.3.1.1 Deposición de moléculas de ferritina a $pH < pI$

En un primer experimento probamos a depositar una gota (ca. 150  $\mu L$ ) de una disolución acuosa de ferritina a  $pH = 2$  sobre un sustrato de silicio funcionalizado con APTES. En principio, a este valor de pH, tanto las moléculas de ferritina como la superficie aminofuncionalizada deberían estar cargadas positivamente. No obstante, como se recoge en la Tabla 2.14, tras el proceso de deposición un número no despreciable de moléculas de ferritina quedaron retenidas sobre la monocapa de APTES.



**Tabla 2.14**

Deposición de una gota de ferritina 1 mM durante 45s, en agua, a diferentes pHs y sobre distintos sustratos

Al repetir el mismo experimento pero sustituyendo la monocapa de APTES por una monocapa neutra de OTS, se obtuvieron superficies libres de moléculas, siendo la densidad superficial de moléculas de ferritina menor a 1 molécula /  $\mu m^2$ . Por otro lado, se depositó ferritina sobre sustratos de silicio sobre los que se había nanofabricado marcas de óxido. Mientras las moléculas de ferritina quedaban adheridas en un elevado número sobre las marcas de óxido nanolitografiado, el número de partículas retenidas sobre la superficie de silicio era mucho menor (Tabla 2.14). Este hecho se atribuye nuevamente a la atracción experimentada por las moléculas de ferritina positivamente cargados y el óxido de silicio

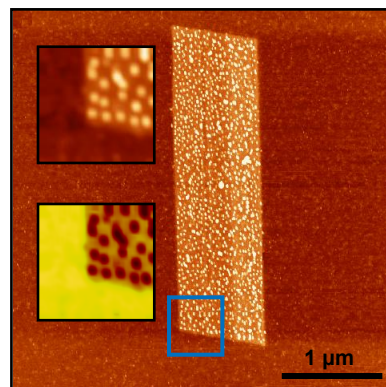
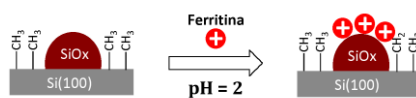
ⁱⁱ El punto isoeléctrico ( $pI$ ) es el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero. En su punto isoeléctrico la carga neta de una proteína es mínima y la movilidad de sus moléculas en presencia de un campo eléctrico es prácticamente nula.

nanofabricado negativamente cargado. Todos estos datos parecían indicar que era posible la deposición preferencial de moléculas de ferritina sobre marcas de óxido nanofabricadas con AFM.

**Figura 2.10**

Deposición de una gota de ferritina 1 mM durante 45s en agua a pH = 2

Esquema de las diferentes etapas seguidas durante el proceso (izquierda), imagen de AFM (topografía) de uno de los sustratos tras la deposición (derecha). Recuadros: Detalle de la topografía (arriba) y fase (abajo)



En una segunda experiencia se depositó una gota de una disolución de ferritina **1 mM durante 45 segundos** sobre un sustrato de silicio funcionalizado con OTS, sobre el que se había litografiado marcas de óxido según el esquema presentado en la Figura 2.10. Como se puede observar en dicha imagen, las moléculas de ferritina se depositan con un elevadísimo factor de preferencialidad sobre el óxido nanofabricado, quedando la monocapa de OTS libre de moléculas de ferritina.

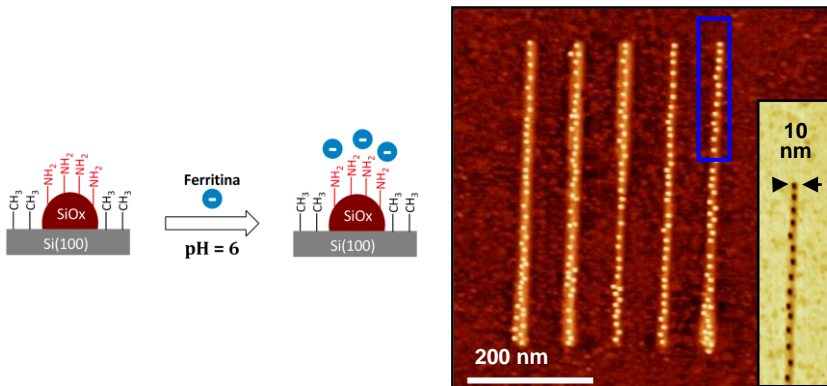
En experimentos posteriores se intentó reducir el tamaño de los motivos de óxido sobre los que se depositaron las moléculas de ferritina. Lamentablemente la preferencialidad resultó estar muy influenciada por el tamaño de los motivos de óxido. Este comportamiento está de acuerdo con el modelo de interacciones electrostáticas propuesto. Si el tamaño de las marcas de óxido no es lo suficientemente grande, la densidad de carga superficial en el óxido no es la suficiente para promover la adhesión de las moléculas de ferritina.

### 2.3.1.2 Deposición de moléculas de ferritina a $pH > pI$

Al margen de la discordancia entre los valores de  $pK_a$  para el APTES, ya comentados con anterioridad, debería ser posible depositar ferritina negativamente cargada sobre una superficie funcionalizada con APTES utilizando disoluciones acuosas de pH en torno a 6. Esta hipótesis está soportada por los datos de la Tabla 2.14 y ha sido demostrada en el trabajo de Yoshinobu *et al.*⁵³ donde los autores fabricaron marcas de óxido

## Las interacciones electrostáticas como un método general de ordenamiento sobre superficies

sobre un sustrato de silicio funcionalizado con OTS, recubriendo después con APTES las marcas de óxido. La ferritina se depositó a  $\text{pH} = 6$  sobre las zonas recubiertas con APTES quedando nuevamente la monocapa de OTS libre de moléculas de ferritina según el esquema de la Figura 2.11. De esta forma conseguimos un posicionamiento satisfactorio de las moléculas de ferritina sobre una marca de óxido funcionalizada con APTES, fabricada sobre una monocapa de OTS, al cubrir el sustrato con una gota disolución (ca. 150  $\mu\text{L}$ ) 1 mM en ferritina durante 45 segundos y lavar abundantemente con agua (Figura 2.11). En esta figura se puede observar cómo la mayor densidad de carga superficial en la monocapa de APTES, cuando se compara con el óxido de silicio nanofabricado, permite en este caso reducir el tamaño de los motivos de óxido hasta el orden de los nanómetros.



**Figura 2.11**

Deposición de ferritina 1 mM durante 45s en agua a  $\text{pH} = 6$

Esquema de las diferentes etapas seguidas durante el proceso (izquierda), imagen de AFM (topografía) de uno de los sustratos tras la deposición (derecha). Recuadros: Detalle de la fase.

En la Figura 2.11 las moléculas de ferritina se colocan sobre las líneas nanofabricadas formando una cadena. Los motivos son lo suficientemente estrechos para dejar espacio prácticamente para sola una molécula de ferritina. Aunque esta experiencia no aporta nada conceptualmente nuevo con respecto al trabajo original, mejora la precisión con la que se depositan las moléculas de ferritina sobre los motivos en varios órdenes de magnitud. De este modo ha sido posible organizar por primera vez las moléculas de ferritina en una sola dimensión. En la actualidad se está trabajando para tratar de sustituir las marcas de óxido de silicio monodimensionales por nanoestructuras formadas por puntos de óxido de tamaño comparable a los de la ferritina, este método debería permitir posicionar una única molécula de ferritina sobre cada uno de los puntos.

### 2.3.1.3 *Deposición de moléculas de ferritina a $pH \gg pI$*

A pH en torno a 10, las ferritinas moléculas de ferritina no parecen sentir ningún tipo de preferencia especial a la hora de depositarse sobre ninguno de los sustratos estudiados. La interacción más débil parece darse entre las moléculas de ferritina negativamente cargados y las monocapas de OTS. Para el resto de sustratos se obtuvieron recubrimientos bajos, de en torno a 50 partículas /  $\mu m^2$ . En este caso parece difícil racionalizar de forma sencilla los diferentes comportamientos y la comprensión de los diferentes factores implicados requería de estudios más detallados dónde se controlen factores como fuerza iónica o naturaleza y concentración de las sales presentes en el medio.⁶⁹

## 3

### Conclusiones / Conclusions

En esta parte del trabajo se ha demostrado la posibilidad de fabricar nanoestructuras moleculares en las que se mezclan procedimientos propios de una estrategia de nanofabricación ascendente (las interacciones iónicas entre las moléculas y las cargas superficiales) con procedimientos propios de una estrategia descendente (fabricación de marcas de óxido mediante LON). La posición de las moléculas depositadas queda determinada por la forma y el tamaño de los motivos de óxido. Este método, que utiliza procedimientos propios de la LON y de la química de superficies en disolución es en principio general, y se ha aplicado con éxito al posicionamiento, de forma preferencial y con una precisión por debajo de los 50 nm, de un derivado cargado de  $Mn_{12}$  sobre superficies de silicio funcionalizadas con APTES sobre las que se había nanofabricado óxido de silicio. Se ha probado cómo las interacciones electrostáticas resultan determinantes, por un lado para evitar que el  $Mn_{12}$ -bet quedara adherido fuera de las marcas de óxido y por otro para dirigir su deposición hacia las marcas de óxido.

La extensión de dicho procedimiento a las moléculas de ferritina ha permitido posicionar moléculas de ferritina, con una precisión por debajo de los 40 nm, sobre superficies de silicio funcionalizadas con OTS/APTES. Con este tipo de procedimientos se abre la posibilidad de manipular y

organizar moléculas con precisión nanométrica con el fin último de crear nanoestructuras útiles para el desarrollo de aplicaciones nanotecnológicas.

*Bottom-up (electrostatic interactions between the surfaces and the molecules) and top-down (local oxidation nanolithography) techniques have been successfully merged for the nanoscale deposition of molecules of interest. The position and number of the molecules deposited over the surface is determined by the shape and volume of the nanolithographed oxide pattern. The developed strategy is general and have been successfully employed for the sub-50 nm accuracy deposition of Mn₁₂-bet SMMs and ferritin molecules.*

## 4

### Perspectivas y trabajo futuro / Perspectives and Future Work

Una vez puesto a punto un método que permite en principio la deposición de moléculas cargadas tanto negativamente (ferritina) como positivamente (Mn₁₂-bet), el siguiente paso sería extender dichos procedimientos a otras moléculas. Por un lado sería interesante extender el trabajo a otros SMMs como por ejemplo la molécula catiónica de Mn₄⁷⁰ o los recientemente descritos SMMs mononucleares basados en lantánidos coordinados a polioxometalatos ⁷¹. Paralelamente, se intentará la deposición de una única molécula de ferritina sobre un único punto de óxido, llevando al máximo la precisión del método y abriendo la posibilidad de estudiar una molécula aislada. La posibilidad de cambiar la naturaleza de la nanopartícula presente en el interior de la envoltura proteica permitirá utilizar esta proteína para posicionar nanopartículas de diferentes materiales en posiciones concretas de una superficie, permitiendo así, estudiar sus propiedades en la escala nanométrica.

Actualmente se está tratando también de extender los procedimientos de deposición utilizados en este trabajo a escala nanométrica a escalas micrométricas mediante el uso de técnicas de estampado asistido.

*The extension of the procedures developed in this thesis to other SMMs of interest (lanthanide polyoxometalates and  $Mn_4$ ) as well the deposition of ferritin molecules over single oxide dots is currently in progress.*

*Some attempts to use electrostatic interactions for the deposition of ferritin molecules at the micrometric scale have already been done.*

## 5

## Experimental Section

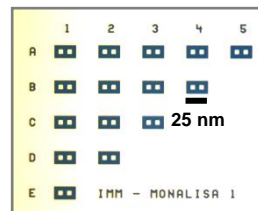
**AFM EXPERIMENTS** were carried out with an amplitude-modulation atomic force microscope (Digital Instruments, Nano Scope III) operated in the low-amplitude mode (noncontact or attractive regime) and with additional circuits to apply voltage pulses in the Instituto de Microelectrónica de Madrid in collaboration with Prof. Ricardo Garcia's group. Noncontact AFM nanolithography was performed with doped p-type silicon cantilevers (Nanosensors, Germany). Silicon samples were mounted onto a metal chip and fixed with silver paint. Substrates with e-beam lithographed markers were used in AFM lithography experiments (see margin picture). If necessary room humidity was controlled either with a humidifier or a metacrilate hub filled with water vapor saturated nitrogen.

The force constant  $k$  and resonance frequency  $m_0$  were about 42 Nm⁻¹ and 320 kHz, respectively. The cantilever was excited at its resonance frequency.

AFM images were processed using Nanotec WSxM software.⁷²

**XPS MEASUREMENTS** were performed at CACTI (University of Vigo) in a VG Escalab 250 iXL ESCA instrument using monochromatic Al K_α radiation ( $h\nu = 1486.92$  eV;  $h =$  Planck's constant). Photoelectrons were collected from a takeoff angle of 90° relative to the sample surface. Measurements were carried out in constant analyzer energy (CAE) mode with a 100 eV pass energy for survey spectra and 20 eV pass energy for high-resolution spectra. Charge referencing was performed by setting the lower binding energy C 1s peak to 285.0 eV.

**ToF-SIMS MEASUREMENTS** were performed at CACTI (University of Vigo) in a ToF-SIMS IV (Ion-ToF GmbH) surface analyzer at 10⁻¹⁰ mbar (1 mbar= 100 Pa) equipped with a liquid Ga-ion source operating at 25 keV in the low-current mode (0.5 pA). The Ga⁺-ion beam was rastered over a 500 μm x 500 μm surface and the total ion dose for each analysis was 3 x 10¹¹ ions·cm⁻².



Optical surface image of one of the silicon samples used in AFM lithography experiments

An Orion 310 pHmeter was used in pH measurements. Contact angle data was recorded using a R ame-Hart 210 goniometer.

### REAGENTS AND METHODS:

Mn₁₂ derivatives Mn₁₂-acetate ([Mn₁₂O₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄]) and Mn₁₂-bet ([Mn₁₂O₁₂(bet)₁₆(EtOH)₄](PF₆)₁₄(4CH₃CN)(H₂O)) were synthesized according to published procedures.^{4,57} Solvents used were of analytical grade. Chemicals were purchased from Aldrich and used as received. Milli-Q grade water was used.

## 5.1

### Surface modification

Silicon wafers (p-type Si (100)) with a resistivity  $10 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 12 \Omega \cdot \text{cm}$  were cleaned by using sonication in a H₂O₂/NH₄OH/H₂O (1:1:2) mixture and rinsed with water (three times).⁷³ They were then dried under nitrogen.

**APTES MONOLAYER:** Silicon wafer was immersed for 45 min. at room temperature in a 1 mM ethanolic solution of APTES (50 mL). Sample was sonicated for 10 min cycles in ethanol and water and the dried under nitrogen.

**OTS MONOLAYER:** Silicon wafer was immersed for 90 s at room temperature in a 5 mM OTS solution in anhydrous toluene (50 mL). Sample was cleaned under sonication for 10 min cycles in toluene, chloroform and water. It was then dried under nitrogen.

**Mn₁₂-acetate/ Mn₁₂-bet DEPOSITION:** A drop of a 1  $\mu\text{M}^{\text{jj}}$  solution of either Mn₁₂-acetate or Mn₁₂-bet in acetonitrile (ca. 20  $\mu\text{L}$ ) were drop casted over de silicon substrate, and the substrate was covered to prevent solvent evaporation. After a time ranging from seconds to several minutes the sample was thoroughly rinsed with acetonitrile.

**FERRITIN DEPOSITION:** Substrates were either drop-casted or immersed in a 1 mM aqueous ferritin solution at the desired pH for 45 seconds. Samples were then sonicated for two 1 min cycles in water. The

---

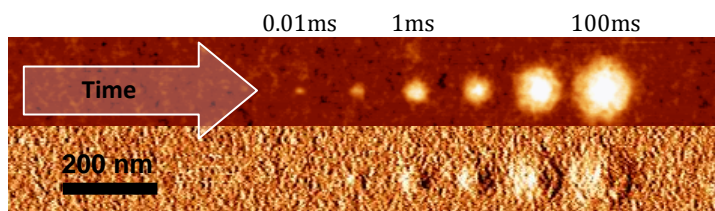
^{jj} Molecular weight used for the calculation of Mn₁₂-acetate and Mn₁₂-bet solution concentrations calculations were respectively 1796 and 4755 g/mol. Solvent molecules were not considered because they can be progressively lost.



pH of the solution was adjusted using either HCl or NaOH diluted solutions.

**OXIDE PATTERNS LITHOGRAPHY:** The shape of lithographed oxide patterns and the length and intensity of voltage pulses were controlled with a *nanoscript* homemade macro. Nanoscript is a programming language similar to C, but specially adapted for nanolithographic applications.

Pulse intensity and length were optimized by means of a trial error procedure until an oxide dot of the desired diameter was obtained. Once single pulse-dot operation conditions were found, the appropriate macro for the desired oxide pattern shape was run.



**Figura 5.12**

Dot size as a function of pulse length. V = 24 V

Topography (up) and phase (down) profiles

Despite oxidation conditions depend on a series of factors (Section 1.4.2.1) model conditions are detailed below for a number of substrates. Oxide height usually ranged between 5 and 10 nm.

	Relative humidity [%]	Pulse length [ms]	Applied voltage [V]	Contact angle (°)
SiO ₂	40	5	24	20±5 ⁵⁶
APTES	60	8	30	70±5 ⁶¹
OTS	70	10	36	115±5 ^{74,56}

**Tabla 5.15**

Model conditions for local oxidation as a function of the substrate



## Bibliografía

1. Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 42 (2003) 268.
2. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster*; **Nature** 365 (1993) 141.
3. Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S. Y.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *High-Spin Molecules - [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]*; **J. Am. Chem. Soc.** 115 (1993) 1804.
4. Lis, T. *Preparation, Structure, and Magnetic-Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate*; **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.** 36 (1980) 2042.
5. Waldmann, O. *A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets*; **Inorg. Chem.** 46 (2007) 10035.
6. Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. *Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist?*; **Chem. Commun.** (2008) 52.
7. Christou, G. *Single-molecule magnets: a molecular approach to nanoscale magnetic materials*; **Polyhedron** 24 (2005) 2065.
8. Coronado, E.; Marti-Gastaldo, C.; Tatay, S. *Magnetic molecular nanostructures: Design of magnetic molecular materials as monolayers, multilayers and thin films*; **Appl. Surf. Sci.** 254 (2007) 225.
9. Gomez-Segura, J.; Veciana, J.; Ruiz-Molina, D. *Advances on the nanostructuring of magnetic molecules on surfaces: the case of single-molecule magnets (SMM)*; **Chem. Commun.** (2007) 3699.
10. Cavallini, M.; Facchini, M.; Albonetti, C.; Biscarini, F. *Single molecule magnets: from thin films to nano-patterns*; **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10 (2008) 784.
11. Clemente-Leon, M.; Soyer, H.; Coronado, E.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaes, P. *Langmuir-Blodgett films of single-molecule nanomagnets*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 37 (1998) 2842.
12. Cavallini, M.; Gomez-Segura, J.; Albonetti, C.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J.; Biscarini, F. *Ordered patterning of nanometric rings of single molecule magnets on polymers by lithographic control of demixing*; **J. Phys. Chem. B** 110 (2006) 11607.
13. Cavallini, M.; Gomez-Segura, J.; Ruiz-Molina, D.; Massi, M.; Albonetti, C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Biscarini, F. *Magnetic information storage on polymers by using patterned single-molecule magnets*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 44 (2005) 888.
14. Bolink, H. J.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Gómez-García, C. J. *Conductive Hybrid Films of Polyarylamine Electrochemically Oxidized with the Molecular Nanomagnet [Mn₁₂O₁₂(H₂O)₄(C₆F₅COO)₁₆]*; **Adv. Mater.** 17 (2005) 1018.

15. Bolink, H. J.; Cappelli, L.; Coronado, E.; Recalde, I. *Optimization of Polymer Blue-Light-Emitting Devices by Introducing a Hole-Injection Layer Doped with the Molecular Nanomagnet [Mn₁₂O₁₂(H₂O)₄(C₆F₅COO)₁₆]*; **Adv. Mater.** 18 (2006) 920.
16. Meenakshi, V.; Teizer, W.; Naugle, D. G.; Zhao, H.; Dunbar, K. R. *Films of Mn₁₂-acetate by pulsed laser evaporation*; **Solid State Commun.** 132 (2004) 471.
17. Means, J.; Meenakshi, V.; Srivastava, R. V. A.; Teizer, W.; Al.A.Kolomenskii; H.A.Schuessler; H.Zhao; K.R.Dunbar. *Films of Mn₁₂-acetate deposited by low-energy laser ablation*; **J. Magn. Magn. Mater.** 284 (2004) 215.
18. Moroni, R.; Buzio, R.; Chincarini, A.; Valbusa, U.; de Mongeot, F. B.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Cavigli, L.; Gurioli, M. *Optically addressable single molecule magnet behaviour of vacuum-sprayed ultrathin films*; **J. Mater. Chem.** 18 (2008) 109.
19. Cavallini, M.; Biscarini, F.; Gomez-Segura, J.; Ruiz, D.; Veciana, J. *Multiple length scale patterning of single-molecule magnets*; **Nano Lett.** 3 (2003) 1527.
20. Kim, K.; Seo, D. M.; Means, J.; Meenakshi, V.; Teizer, W.; Zhao, H.; Dunbar, K. R. *Mn₁₂-acetate film pattern generated by photolithography methods*; **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004) 3872.
21. Kim, K.; Ford, A.; Meenakshi, V.; Teizer, W.; Zhao, H.; Dunbar, K. R. *Nanopatterning of Mn₁₂-acetate single-molecule magnet films*; **J. Appl. Phys.** 102 (2007) 094306.
22. Steckel, J. S.; Persky, N. S.; Martinez, C. R.; Barnes, C. L.; Fry, E. A.; Kulkarni, J.; Burgess, J. D.; Pacheco, R. B.; Stoll, S. L. *Monolayer and multilayer films of [Mn₁₂O₁₂(O₂CMe)₁₆]*; **Nano Lett.** 4 (2004) 399.
23. Condorelli, G. G.; Motta, A.; Fragala, I. L.; Giannazzo, F.; Raineri, V.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *Anchoring molecular magnets on the Si(100) surface*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 43 (2004) 4081.
24. Fleury, B.; Catala, L.; Huc, V.; David, C.; Zhong, W. Z.; Jegou, P.; Baraton, L.; Palacin, S.; Albouy, P. A.; Mallah, T. *A new approach to grafting a monolayer of oriented Mn-12 nanomagnets on silicon*; **Chem. Commun.** (2005) 2020.
25. Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Pacchioni, M.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; De Renzi, V.; Gurevich, L.; Van der Zant, H. S. J. *Direct observation of single-molecule magnets organized on gold surfaces*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 42 (2003) 1645.
26. Mannini, M.; Bonacchi, D.; Zobbi, L.; Piras, F. M.; Speets, E. A.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Magnani, A.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Advances in single-molecule magnet surface patterning through microcontact printing*; **Nano Lett.** 5 (2005) 1435.
27. Corradini, V.; del Pennino, U.; Biagi, R.; De Renzi, V.; Gambardella, A.; Gazzadi, G. C.; Candini, A.; Zobbi, L.; Cornia, A. *Self-assembly of Mn₁₂ molecular nanomagnets on FIB-patterned Au dot matrix*; **Surf. Sci.** 601 (2007) 2618.

28. Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Isolated single-molecule magnets on native gold*; **Chem. Commun.** (2005) 1640.
29. Phark, S. H.; Khim, Z. G.; Lim, J. M.; Kim, J.; Yoon, S. *Study on the films of a single-molecule magnet Mn₁₂ modified by the selective insertion of a sulfur-terminated ligand*; **J. Magn. Magn. Mater.** 310 (2007) E483.
30. Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Romero, F. M.; Corradini, V.; Biagi, R.; De Renzi, V.; Gambardella, A.; del Pennino, U. *Isolated Mn₁₂ single-molecule magnets grafted on gold surfaces via electrostatic interactions*; **Inorg. Chem.** 44 (2005) 7693.
31. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *7X7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*; **Phys. Rev. Lett.** 50 (1983) 120.
32. Ohnesorge, F.; Binnig, G. *True Atomic-Resolution by Atomic Force Microscopy through Repulsive and Attractive Forces*; **Science** 260 (1993) 1451.
33. Binnig, G.; Rohrer, H. *Vacuum Tunnel Microscope*; **Helv. Phys. Acta** 55 (1982) 128.
34. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Atomic Force Microscope*; **Phys. Rev. Lett.** 56 (1986) 930.
35. Giessibl, F. J. *Atomic-Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic-Force Microscopy*; **Science** 267 (1995) 68.
36. Birdi, K. S. *Scanning Probe Microscopes. Applications in Science and Technology*, 1st ed.; **CRC Press**: Boca Raton (Florida), 2003.
37. Geissler, M.; Xia, Y. *Patterning: Principles and Some New Developments*; **Adv. Mater.** 16 (2004) 1249.
38. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S. *Patterning self-assembled monolayers*; **Prog. Surf. Sci.** 75 (2004) 1.
39. Nyffenegger, R. M.; Penner, R. M. *Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: Progress since 1991*; **Chem. Rev.** 97 (1997) 1195.
40. Liu, G. Y.; Xu, S.; Qian, Y. *Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers Using Scanning Probe Lithography*; **Acc. Chem. Res.** 33 (2000) 457.
41. Kramer, S.; Fuierer, R. R.; Gorman, C. B. *Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers*; **Chem. Rev.** 103 (2003) 4367.
42. Eigler, D. M.; Schweizer, E. K. *Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*; **Nature** 344 (1990) 524.
43. Hasegawa, Y.; Avouris, P. *Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the Stm*; **Science** 258 (1992) 1763.
44. Xie, X. N.; Chung, H. J.; Sow, C. H.; Wee, A. T. S. *Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography*; **Mater. Sci. Eng., R** 54 (2006) 1.
45. Garcia, R.; Martinez, R. V.; Martinez, J. *Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies*; **Chem. Soc. Rev.** 35 (2006) 29.

46. Dagata, J. A.; Schneir, J.; Harary, H. H.; Evans, C. J.; Postek, M. T.; Bennett, J. *Modification of Hydrogen-Passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air*; **Appl. Phys. Lett.** 56 (1990) 2001.
47. Wouters, D.; Schubert, U. S. *Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 43 (2004) 2480.
48. Garcia, R.; Calleja, M.; Perez-Murano, F. *Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation*; **Appl. Phys. Lett.** 72 (1998) 2295.
49. Sugimura, H.; Nakagiri, N. *Chemical Approach to Nanofabrication - Modifications of Silicon Surfaces Patterned by Scanning Probe Anodization*; **Jpn. J. Appl. Phys., Part 1** 34 (1995) 3406.
50. Dagata, J. A.; Inoue, T.; Itoh, J.; Yokoyama, H. *Understanding scanned probe oxidation of silicon*; **Appl. Phys. Lett.** 73 (1998) 271.
51. Dagata, J. A.; Inoue, T.; Itoh, J.; Matsumoto, K.; Yokoyama, H. *Role of space charge in scanned probe oxidation*; **J. Appl. Phys.** 84 (1998) 6891.
52. García, R.; Chiesa, M. *Unpublished results*.
53. Yoshinobu, T.; Suzuki, J.; Kurooka, H.; Moon, W. C.; Iwasaki, H. *AFM fabrication of oxide patterns and immobilization of biomolecules on Si surface*; **Electrochim. Acta** 48 (2003) 3131.
54. Li, Q. G.; Zheng, J. W.; Liu, Z. F. *Site-selective assemblies of gold nanoparticles on an AFM tip-defined silicon template*; **Langmuir** 19 (2003) 166.
55. Sugimura, H.; Hanji, T.; Hayashi, K.; Takai, O. *Surface modification of an organosilane self-assembled monolayer on silicon substrates using atomic force microscopy: scanning probe electrochemistry toward nanolithography*; **Ultramicroscopy** 91 (2002) 221.
56. Xie, X. N.; Chung, H. J.; Sow, C. H.; Wee, A. T. S. *Oxide growth and its dielectrical properties on alkylsilated native-SiO₂/Si surface*; **Chem. Phys. Lett.** 388 (2004) 446.
57. Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Gaita-Arino, A.; Gimenez-Saiz, C.; Romero, F. M.; Wernsdorfer, W. *Polycationic Mn₁₂ single-molecule magnets as electron reservoirs with S > 10 ground states*; **Angew. Chem., Int. Ed.** 43 (2004) 6152.
58. Zhu, T.; Fu, X. Y.; Mu, T.; Wang, J.; Liu, Z. F. *pH-dependent adsorption of gold nanoparticles on p-aminothiophenol-modified gold substrates*; **Langmuir** 15 (1999) 5197.
59. Wang, B.; Oleschuk, R. D.; Horton, J. H. *Chemical Force Titrations of Amine- and Sulfonic Acid-Modified Poly(dimethylsiloxane)*; **Langmuir** 21 (2005) 1290.
60. Vezenov, D. V.; Noy, A.; Rozsnyai, L. F.; Lieber, C. M. *Force titrations and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy*; **J. Am. Chem. Soc.** 119 (1997) 2006.

61. Wang, J.; Zhu, T.; Song, J.; Liu, Z. *Gold nanoparticulate film bound to silicon surface with self-assembled monolayers*; **Thin Solid Films** 327-329 (1998) 591.
62. Grechin, A. G.; Buschmann, H.-J.; Schollmeyer, E. *Complexation of gaseous guests by solid host: I. Quantitative thermodynamic approach for the reactions of [beta]-cyclodextrin with amines using data in aqueous solution*; **Thermochim. Acta** 449 (2006) 67.
63. Glinski, J.; Chavepeyer, G.; Platten, J. K.; Desaedeleer, C. *Phase-Diagrams and Interfacial Properties of Water-Hexylamine, Water-Heptylamine, and Water-Octylamine Systems*; **J. Colloid Interface Sci.** 162 (1994) 129.
64. Theil, E. C. *Ferritin - Structure, Gene-Regulation, and Cellular Function in Animals, Plants, and Microorganisms*; **Annu. Rev. Biochem.** 56 (1987) 289.
65. Harrison, P. M.; Arosio, P. *Ferritins: Molecular properties, iron storage function and cellular regulation*; **Biochim. Biophys. Acta** 1275 (1996) 161.
66. Iwahori, K.; Yamashita, I. *Bio-template synthesis of nanoparticle by cage-shaped protein supramolecule, apoferritin*; **J. Cluster Sci.** 18 (2007) 358.
67. Galvez, N.; Sanchez, P.; Dominguez-Vera, J. M.; Soriano-Portillo, A.; Clemente-Leon, M.; Coronado, E. *Apo ferritin-encapsulated Ni and Co superparamagnetic nanoparticles*; **J. Mater. Chem.** 16 (2006) 2757.
68. Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Soriano-Portillo, A.; Galvez, N.; Dominguez-Vera, J. M. *Permanent magnetism in apoferritin-encapsulated Pd nanoparticles*; **J. Mater. Chem.** 17 (2007) 49.
69. Valle-Delgado, J. J.; Molina-Bolivar, J. A.; Galisteo-Gonzalez, F.; Galvez-Ruiz, M. J.; Feiler, A.; Rutland, M. W. *Existence of hydration forces in the interaction between apoferritin molecules adsorbed on silica surfaces*; **Langmuir** 21 (2005) 9544.
70. Yoo, J.; Brechin, E. K.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Maniero, A. L.; Brunel, L. C.; Awaga, K.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Single-molecule magnets: A new class of tetranuclear manganese magnets*; **Inorg. Chem.** 39 (2000) 3615.
71. AlDamen, M. A.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Martí, Gastaldo, C.; Gaita, A.; *Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnets Based on Polyoxometalates*; **J. Am. Chem. Soc.** 130 (2008) 8874.
72. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M. *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*; **Rev. Sci. Instrum.** 78 (2007) 013705.
73. Puotinen, D. A. *Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for Silicon Semiconductor Technology*; **RCA Reviews** 31 (1970) 187.
74. Wang, Y. L.; Lieberman, M. *Growth of ultrasmooth octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on SiO₂*; **Langmuir** 19 (2003) 1159.







## INDICE ALFABÉTICO

---

### A

Abajo a arriba, aproximación de.....	6
Anfótero .....	211
Apo ferritina .....	210
Arriba .....	5
Autoensamblado mediante	
<i>autoreconocimiento</i> .....	28
<i>plantillas</i> .....	28

---

### B

biestabilidad .....	176
Biestabilidad .....	7
Biestable .....	Véase Biestabilidad
Bottom-up, approximation Véase aproximación de arriba a abajo	

---

### C

Cadenas moleculares.....	118
Caja molecular .....	118
Catenano .....	27
Configuración excitada	
<i>centrada en el metal</i> .....	115
<i>centradas en el metal</i> .....	115
<i>de transferencia de carga ligando-metal</i> 114	
<i>de transferencia de carga metal-ligando</i> 114	
Conversión interna .....	110
Convolución de la punta .....	199
<i>Cristal Piezoeléctrico</i> .....	188
Cruce entre sistemas .....	110

---

### D

Desdoblamiento a campo nulo.....	175
Diagramas de Jablonski .....	111

---

### E

Ecuación de Kelvin .....	194
Efecto del átomo pesado .....	112, 130
Efecto hidrófobo .....	34
Efecto Jahn-Teller .....	133, 178, 179
Efecto mariposa .....	72
Efecto Nuclear Overhauser (NOE) .....	147
Estación .....	34
Estrategias para la construcción de	
arquitecturas suprametalmoleculares	
<i>coplanar</i> .....	119
<i>no coplanar</i> .....	119
Estrategias para la deposición de moléculas	
magnéticas .....	182

---

### F

Factor de preferencialidad.....	200
Ferritina .....	210
Ferromagnetismo .....	6
Fluorescencia .....	111
Fosforescencia .....	111
Fotoluminiscencia .....	109

---

### H

Hélices moleculares .....	118
Histéresis magnética.....	176

---

### I

Interruptor molecular .....	35
-----------------------------	----

---

**L**

Langmuir-Blodgett, película de .....	181
Lanzadera molecular.....	34
<i>Ley de especiación energética</i> .....	111
Ley de Moore.....	5
Ligando de anclaje .....	183
Luminiscencia .....	109

---

**M**

Máquina molecular.....	35
Material ferromagnético .....	Véase
Ferromagnetismo	
Metalosupramolecular, química.....	118
Método de Kröhnke.....	43
Microscopías de campo cercano .....	185
Microscopio de efecto túnel, STM.....	186
Microscopio de fuerza atómica	
Componentes .....	187
Microscopio de fuerza atómica, AFM .....	185
Modo de contacto .....	190
Modo de no contacto .....	191
Modos de relajación .....	109
bloqueo .....	109
no radiativa .....	109
radiativa .....	109
reacción fotoquímica.....	110
Moléculas imán.....	175
Moléculas mecánicamente entrelazadas.....	27
Motor molecular .....	35
Movimiento browniano .....	40

---

**N**

Nanoscript .....	220
Nanotecnología .....	6

---

**O**

OLED .....	181
Oligopiridina .....	41, 42
Oxidación anódica.....	195
Óxido nativo.....	197

---

**P**

Parámetro de desdoblamiento axial a campo nulo ( <i>D</i> ).....	175
Pilas moleculares .....	118
Polígono molecular .....	118
<i>Potencial mínimo de oxidación</i> .....	195
Principio de Frank-Condon.....	111
Pseudorotaxano .....	27
Pulso .....	195
Punto isoeléctrico .....	212

---

**R**

Reacciones de acoplamiento cruzado.....	45
<i>adición oxidante</i> .....	46
<i>de Stille</i> .....	46
<i>de Suzuki</i> .....	46
<i>de Ullmann</i> .....	43
<i>eliminación reductora</i> .....	47
<i>transmetalación</i> .....	46
Régimen de contacto intermitente.....	191
Régimen de no-contacto.....	191
Rejilla molecular .....	118
Rendimiento cuántico .....	113
Rotaxano.....	27

---

**S**

<i>Scanning Probe Microscopy, SPM</i> .....	Véase
Microscopías de campo cercano	
Sensitivación .....	113
Silicio .....	197

Silicio desnudo.....	<i>Véase silicio</i>
Síntesis de rotaxanos por	
<i>autoensamblado</i> .....	28
<i>Dirigida</i> .....	28
<i>Estadística</i> .....	28
Síntesis de terpiridinas por	
<i>el método de Hanan</i> .....	44
<i>el método de Jameson</i> .....	44
<i>el método de Kröhnke</i> .....	44
<i>el método de Pots</i> .....	44
<i>Sonda luminiscente</i> .....	129

---

## T

Tamaño superparamagnético.....	5
--------------------------------	---

Temperatura de bloqueo.....	175
Tiempo de vida de un estado excitado .....	112
Top-down, approximation . <i>Véase</i> aproximación de arriba a abajo	
Tope.....	27
Transferencia de energía .....	113
Transferencia electrónica .....	113
Transiciones (electrónica) vertical .....	111
Túnel cuántico .....	176

---

## V

Voltaje umbral .....	195
----------------------	-----

