

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

METAL·LOCICLES POLIGONALS

I

CLÚSTERS METÀ·LICS

Laura Rodríguez Raurell

TESI DOCTORAL

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorat de *Química*

Bienni 1999-2001

METAL·LOCICLES POLIGONALS

I

CLÚSTERS METÀL·LICS

Memòria presentada per Laura
Rodríguez Raurell per optar al
Títol de Doctor en Química per
la Universitat de Barcelona.

Barcelona, octubre de 2003

ABREVIATURES

Me	metil
Et	etil
ⁿ Bu	n-butil
Ph	fenil
Cp	ciclopentadiè
THF	tetrahidrofuran
IR	Infraroig
RMN	Ressonància magnètica nuclear
ES	Electroesprai
FAB	Fast Atom Bombardement
dppm	bis(difenilfosfino)metà
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)età
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propà
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butà
dppip	1,3-bis(difenilfosfino)-2-metilpropà
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè
depe	1,2-bis(dietilfosfino)età
dppbz	1,2-bis(difenilfosfino)benzè
tht	tetrahidrotiofè
DMSO	dimetilsulfòxid
S	estat electrònic singlet
T	estat electrònic triplet
τ	temps de vida d'una espècie luminiscent
ϕ	rendiment quàntic de luminiscència
K _q	constant de velocitat de transferència electrònica
OTf	trifluorometanosulfonat (triflat, CF ₃ SO ₃)
n-BuLi	n-butil liti

Abreviatures

2,2'-bpy	2,2'-bipiridina
py	piridina
COD	1,5-ciclooctadiè
DMF	dimetilformamida
acac	acetilacetona
en	etilendiamina

A l'RMN

s	singlet
t	triplet
q	quadruplet
dd	doblet de doblets
m	multiplet
br	banda ampla
J	constant d'acoblament
dt	doblet de triplets

A l'IR

m	mitja
s	forta
sh	<i>shoulder</i>
vs	molt forta
w	dèbil

ÍNDIX

	pàg.
INTRODUCCIÓ	i
CAPÍTOL 1: CLÚSTERS METÀL·LICS	
1.1.- Introducció	3
1.2.- Síntesi i caracterització dels clústers tipus (NEt ₄)[Fe ₅ MoC(CO) ₁₇ {MPR ₃ }]	6
1.3.- Síntesi i caracterització dels clústers tipus (NEt ₄)[Fe ₅ MoC(CO) ₁₇ {Hgm}]	16
1.4.- Reacció de (NEt ₄) ₂ [Fe ₅ MoC(CO) ₁₇] amb compostos del tipus [(ClAu) ₂ (difosfina)]	20
1.5.- Bibliografia	30
CAPÍTOL 2: FOTOQUÍMICA	
2.1.- Introducció	37
2.2.- Estudi de la transferència electrònica a través de cadenes poliamíniques que contenen un grup antracè en posició terminal	45
2.3.- Efecte del K ₃ [Co(CN) ₆] com a quencher	54
2.4.- Efecte de la irradiació de la llum en el compost A52A	69
2.5.- Bibliografia	74
CAPÍTOL 3: QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	
3.1.- Introducció	79
3.2.- Síntesi d'arestes metàl·liques	87
3.2.1.- Síntesi d'arestes d'or	88
3.2.2.- Síntesi d'arestes de mercuri	94
3.2.3.- Estudis de fotoluminiscència	96

3.3.- Reaccions del compost $[\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3](\text{OTf})$ amb arestes d'or	112
3.4.- Síntesi de cantonades	119
3.5.- Intents de formació de quadrats moleculars a partir d'arestes metàl·liques	130
3.6.- Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$	139
3.6.1.- Estudi de l'equilibri triangle/quadrat	144
3.6.2.- Caracterització dels compostos $(\mathbf{2aL})_4$ i $(\mathbf{2bL})_3$ mitjançant voltametria cíclica	157
3.6.3.- Estudis de reconeixement molecular d'anions mitjançant luminiscència	159
3.7.- Síntesi del quadrat molecular $[\{\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})\}_2\{\text{Pd}(\text{dppf})\}_2](\text{OTf})_4$	166
3.8.- Bibliografia	169
CAPÍTOL 4: CRISTALLS LÍQUIDS	
4.1.- Introducció	183
4.2.- Síntesi de cristalls líquids a partir d'acetilens d'or(I)	188
4.3.- Estudi del comportament com a cristalls líquids dels compostos sintetitzats	192
4.4.- Bibliografia	202
CAPÍTOL 5: CONCLUSIONS	205
CAPÍTOL 6: PART EXPERIMENTAL	
6.1.- General	215
6.2.- Tècniques de caracterització	217
6.3.- Síntesi del clúster $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$	221
6.4.- Síntesi dels clústers tipus $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{MPR}_3\}]$	222

6.5.- Síntesi dels clústers tipus $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{Hgm}\}]$	224
6.6.- Reaccions del clúster $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ amb $[(\text{ClAu})_2(\text{difosfina})]$	225
6.7.- Síntesi d'antracens amb cadenes lineals poliamíniques	227
6.8.- Estudi fotoquímic. Valoracions dels antracens	228
6.9.- Estudi fotoquímic. Valoracions amb $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	233
6.10.- Irradiacions del lligand A52A	237
6.11.- Síntesi d'arestes metàl·liques	238
6.12.- Síntesi de l'aresta orgànica $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$	240
6.13.- Reacció de $[\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3](\text{OTf})$ amb arestes d'or	240
6.14.- Síntesi de cantonades	242
6.15.- Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$	249
6.16.- Síntesi del quadrat $[\{\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})\}_2\{\text{Pd}(\text{dppf})\}_2](\text{OTf})_4$	254
6.17.- Síntesi de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$	254
6.18.- Síntesi de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$	255
6.19.- Síntesi de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$	256
6.20.- Bibliografia	257

ANNEX

Dades cristal·logràfiques	261
---------------------------	-----
