

CAPÍTOL 3: *Química Supramolecular*

3.1.- INTRODUCCIÓ

La Química Supramolecular és un camp interdisciplinari que inclou trets químics, físics i biològics d'espècies químiques més grans que les molècules soles, que s'organitzen entre elles per a donar-ne d'altres de més gran complexitat que s'anomenen supramolècules¹. Aquestes, posseeixen propietats estructurals, conformacionals, termodinàmiques, cinètiques i dinàmiques pròpies ben definides que no són suma de les propietats característiques dels reactius que les formen.

Aquesta àrea de la Química va néixer fa aproximadament tres dècades, amb Pedersen, Lehn i Cram, que van rebre el Premi Nobel de Química el 1987. Destaca Lehn, per ser qui va donar un enfocament més teòric, i va introduir una sèrie de conceptes i un llenguatge apropiats a la descripció de la Química Supramolecular, fins llavors poc coneguda.

Així com la Química Molecular està basada en els enllaços covalents, la Química Supramolecular es caracteritza essencialment, per la natura de les forces intermoleculares que mantenen units els components que formen les espècies supramoleculares. S'hi poden distingir diferents tipus d'interaccions amb diversos graus de força i direccionalitat, com són els enllaços de Van der Waals, els enllaços d'hidrogen, les forces electrostàtiques i els enllaços de coordinació. Les seves magnituds varien des de dèbils o moderades en els enllaços de Van der Waals o d'hidrogen, fins a fortes en molts enllaços de coordinació. En general, els enllaços són més dèbils en Química Supramolecular que en Química Molecular. És per això que les espècies supramoleculares són termodinàmicament menys estables, cinèticament més làbils i dinàmicament més flexibles que les molècules. Tot i això, aquests aspectes solen ser totalment certs en la Química Supramolecular d'espècies orgàniques, però no tant en aquelles espècies supramoleculares derivades de la Química de la Coordinació.

Els reptes presentats per les tecnologies actuals i les seves futures aplicacions han obert un camp de nanotecnologia molecular, anomenat **arquitectura molecular**, que es basa en el procés d'autoensamblatge (*self-assembly*). Aquest procés consisteix en permetre

que subunitats individuals es reorganitzin espontàniament per a donar unitats supramoleculares amb estructures perfectament definides, mitjançant reaccions successives de síntesi química covalent.

Cal dir que la Natura ha emprat els avantatges de l'autoensamblatge durant molt de temps. Diferents components cel·lulars com els ribosomes, mitocòndries, cromosomes i d'altres, estan formats de forma pràcticament exclusiva mitjançant aquest mecanisme de síntesi, i per interaccions no-covalents, com enllaços d'hidrogen. En un clar contrast amb les supramolècules biològiques, el disseny de sistemes artificials mitjançant aquest procés d'autoensamblatge es troba encara en els seus primers estadis. Cal dir que requereix la consideració de molts factors, com el tipus i força dels enllaços datius entre els diferents components, la simetria tant dels reactius de partida com del producte final, la posició precisa dels centres de coordinació dels components, la temperatura i polaritat del dissolvent ...

Es poden trobar a la bibliografia diferents definicions del terme **autoensamblatge**. Whitesides el va definir com "la unió espontània de molècules en agregats perfectament estructurats, estables i units de forma no-covalent"⁵. D'altra banda, Hamilton el va definir com "la interacció no-covalent de dues o més subunitats moleculars per a formar un agregat, l'estructura i propietats del qual es troben determinats per la natura i posició dels seus components"⁶.

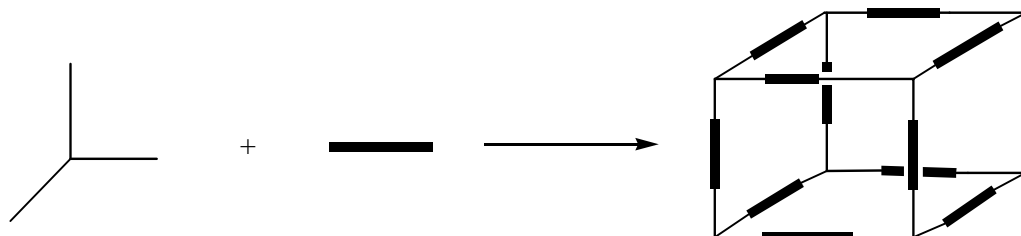
La Química Supramolecular moderna, des de fa una dècada aproximadament està destacant en síntesis on s'empren metalls de transició i enllaços de coordinació en ensamblatges, com una alternativa als agregats units per ponts d'hidrogen i formats seguint models de macromolècules naturals. En l'actualitat, la síntesi de macrocicles constituïts parcialment a partir d'unitats inorgàniques està essent focus d'atenció d'un bon nombre de grups d'investigació a causa de les seves potencials aplicacions. Cal dir que, afortunadament, la preparació d'aquests macrocicles s'ha vist afavorida per l'autoensamblatge molecular. A més, és important destacar que la síntesi d'aquests compostos, generalment s'aconsegueix amb un rendiment i selectivitat elevats i amb poques etapes de reacció, emprant centres metàl·lics simples i lligands bidentats^{1-4, 7-12}.

Basant-se en aquestes definicions de Whitesides i Hamilton, Stang atribueix els següents aspectes als processos d'**autoensamblatge supramolecular** en què s'involucren àtoms metàl·lics⁷:

- les unitats que han sofert autoensamblatge es troben unides entre elles mitjançant enllaços de coordinació de tipus datiu;
- l'ensamblatge de subunitats en agregats més grans és selectiu, ja que les subunitats s'uneixen de forma cooperativa per a formar l'agregat més estable;
- els agregats es poden reconèixer per les seves propietats, les quals són diferents a les de les unitats particulars que els constitueixen;
- els agregats solen ser discrets, tot i que també n'hi ha d'infinits. A més, les supramolècules formades es troben normalment més afavorides termodinàmicament que els oligòmers o polímers que es podrien formar a partir de les mateixes unitats.

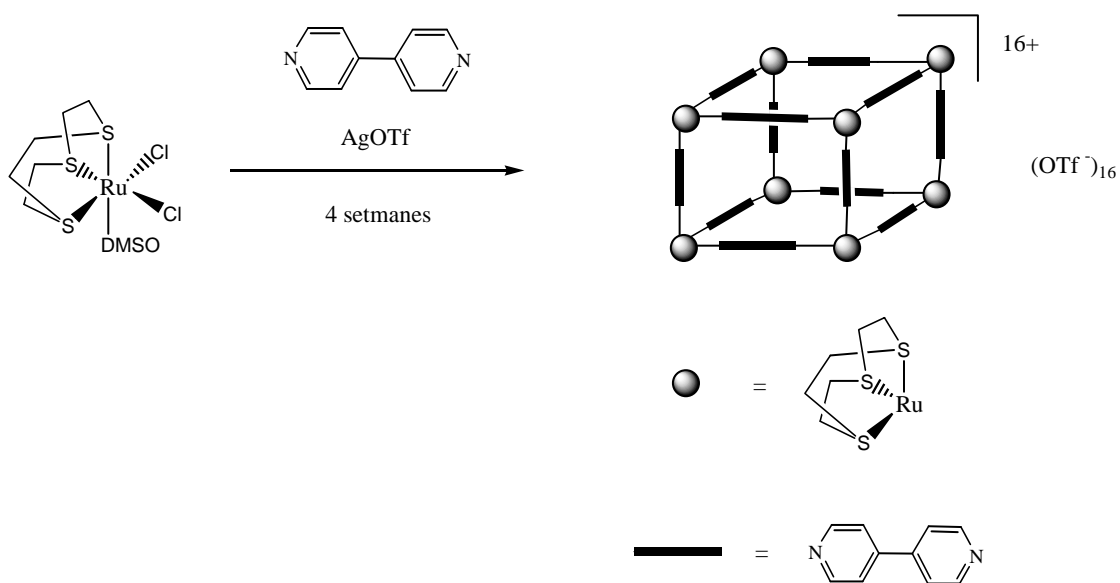
Es pot dir que els macrocicles inorgànics sintetitzats fins a l'actualitat posseeixen aquestes propietats definides per Stang.

En la síntesi d'aquests macrocicles, els metalls juguen un paper molt important per la gran varietat de possibles coordinacions a què poden donar lloc i per tant, la possible formació de complexos amb molt diverses formes geomètriques^{1,7}. Per exemple, es poden obtenir de forma senzilla quadrats moleculars a partir de la reacció d'un compost amb posicions de coordinació situades a 90° (anomenat **cantonada**) amb un compost lineal generalment orgànic i bidentat (que anomenem **aresta**). Així, l'elecció dels compostos del tipus cantonada i aresta amb la geometria adequada pot donar lloc a la síntesi de polígons moleculars tals com triangles^{7,13,14}, quadrats i rectangles^{14,15,16}, pentàgons i hexàgons¹⁷, i d'altres més complexos com poden ser catenans, nanotubs i politubs¹⁸, estructures cúbiques¹⁹, ... Per exemple, la combinació d'una cantonada que conté tres posicions de coordinació situades a 90° entre elles amb una aresta dona lloc a la síntesi d'un complex molecular cúbic, tal i com es mostra a l'Esquema 3.1:



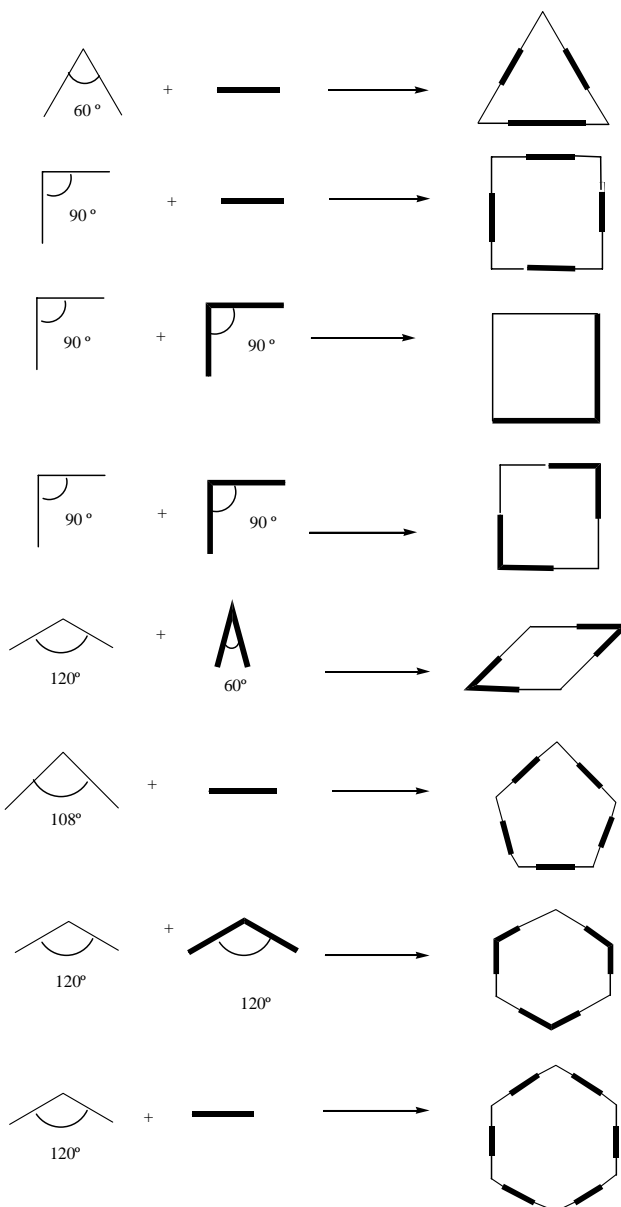
Esquema 3.1.- Síntesi de polígons moleculars tridimensionals mitjançant reaccions d'autoensamblatge.

En concret, es mostra a l'Esquema 3.2 la síntesi d'un dels primers cubs moleculars descrits a la bibliografia per Thomas i col·laboradors el 1998²⁰:



Esquema 3.2.- Síntesi d'un cub molecular mitjançant una reacció d'autoensamblatge.

Cal destacar, que els polígons moleculars han estat molt estudiats en el camp de la Química Supramolecular. Algunes de les estructures bidimensionals que es poden obtenir, en funció de la cantonada i aresta emprades, es mostren de forma simplificada a l'Esquema 3.3:

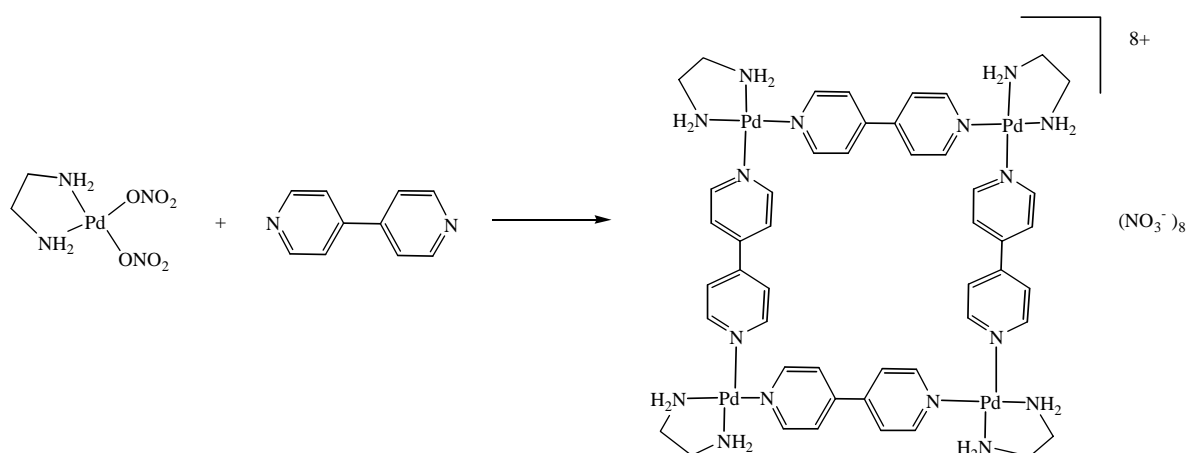


Esquema 3.3.- Síntesi de polígons moleculars bidimensionals mitjançant reaccions d'autoensamblatge.

3.1. Introducció

Pel que fa als polígons moleculars descrits a la bibliografia, destaquen nombrosos estudis basats en la síntesi de quadrats^{11,12b,14e,15d,21-33}.

A l'Esquema 3.4, es mostra el primer quadrat molecular format mitjançant un procés d'autoensamblatge^{15a} publicat per Fujita l'any 1990:

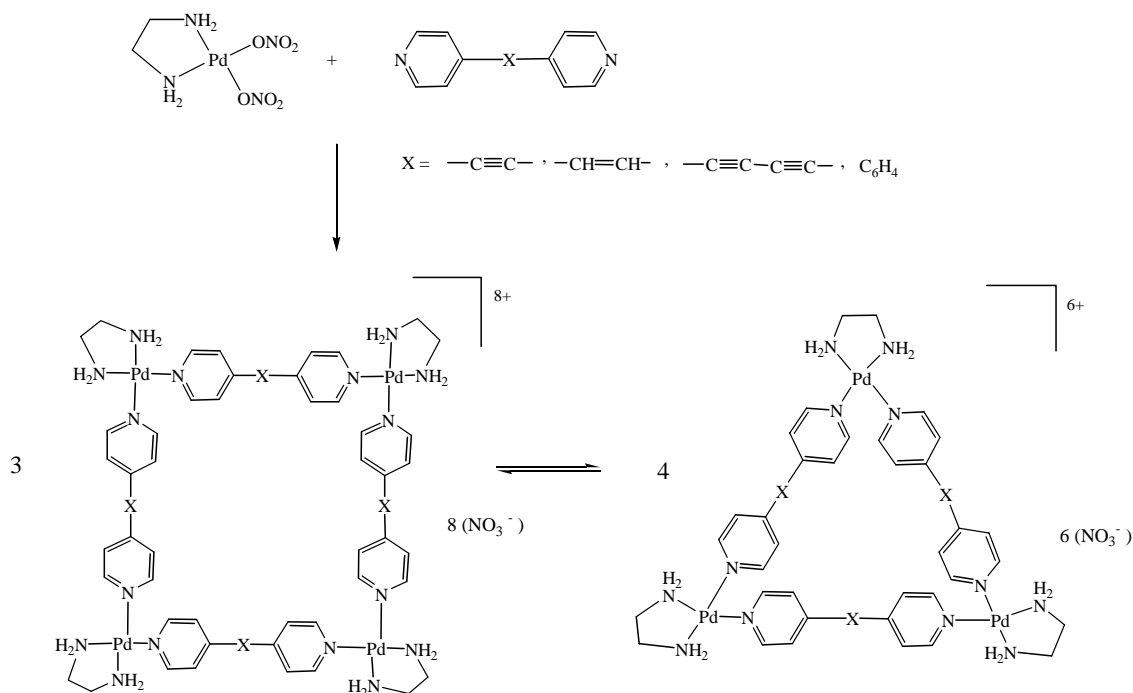


Esquema 3.4.- Síntesi del primer quadrat molecular mitjançant un procés d'autoensamblatge.

La formació de quadrats moleculars amb rendiments elevats, davant la possibilitat d'obtenció d'oligòmers o polímers, es troba afavorida termodinàmicament perquè els compostos formats tenen una estructura no tensionada. Les supramolècules quadrades, es poden dividir en tres grups segons continguin als seus vèrtexs, metalls de transició (Pd(II), Pt(II), Cd(II), o altres centres metàl·lics *cis*-plano-quadrats o octaèdrics), àtoms de iode hipervalents o fragments orgànics^{7,10,12a,15b,21b,23,28,38-43}. Els macrocicles descrits en aquest capítol formen part del primer grup, i són el pal·ladi i el platí, els metalls de transició situats en els vèrtexs.

Cal destacar que, en alguns casos, les reaccions descrites a la bibliografia, dissenyades per tal d'obtenir macrocicles quadrats, donen lloc simultàniament a la formació

d'espècies triangulars que es troben en equilibri amb les corresponents espècies quadrades. El primer cas, va ser descrit per Fujita^{24a} el 1996 i es mostra a l'Esquema 3.5:



Esquema 3.5.- Primer exemple d'equilibri entre una espècie triangular i una quadrada obtingudes mitjançant un procés d'autoensamblatge.

Dels estudis comesos amb aquest tipus de reaccions, es postula que variant la longitud i/o flexibilitat del lligand que actua com a aresta, i/o canviant el lligand quelat del complex metàl·lic de partida, l'equilibri observat es pot desplaçar cap a la formació d'una o altra espècie.

Un dels objectius de la recerca actual en aquest camp de la química supramolecular és la introducció de grups funcionals en els sistemes per tal d'inferir diferents propietats com són l'activitat redox^{15,16}, propietats magnètiques^{15j} o luminescents^{15,16,21} i la seva capacitat d'actuar com a sensors electroquímics^{15k}. A més, cal dir que les diferents espècies sintetitzades presenten una morfologia determinada que conté cavitats ben definides al seu

interior. Aquest fet és important ja que, en condicions favorables, poden atrapar-hi molècules o ions metàl·lics i donar lloc a sistemes amfitrions/hostes, molts dels quals conduiran al fenomen que es coneix com **reconeixement molecular**. Destaquen els estudis fets amb quadrats i rectangles moleculars de pal·ladi i platí, que actuen com a amfitrions, amb diferents molècules orgàniques (1,3,5-trimetoxibenzè, *p*-dimetoxibenzè, *p*-dicianobenzè, ...) ^{35b} i amb diferents ions (F⁻, Cl⁻, AcO⁻, ...) ^{44,45} mitjançant espectroscòpia RMN en solució. Cal destacar que, en certs casos, també es pot fer un estudi de reconeixement molecular amb compostos macrocíclics analitzant les variacions de les seves propietats fotoquímiques ⁴⁰⁻⁴⁸.

Prenent tots aquests conceptes com a base, s'ha establert com a objectiu d'aquest treball, la síntesi de compostos del tipus cantonada i aresta que en principi puguin donar lloc a estructures supramoleculares. Els productes angulars preparats contenen àtoms metàl·lics (pal·ladi i platí) en els seus vèrtexs, mentre que les arestes emprades estan constituïdes tant per lligands orgànics, com per compostos lineals formats per un metall unit a dos fragments orgànics. Així doncs, la reacció d'aquests dos tipus d'unitats diferents pot donar lloc a macromolècules inorgàniques amb cavitats adequades per actuar com a amfitrions en processos de reconeixement molecular.

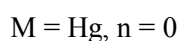
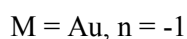
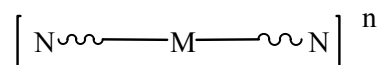
3.2.- SÍNTESI D'ARESTES METÀL·LIQUES

L'objectiu del treball que aquí es descriu és la síntesi d'arestes metàl·liques que posteriorment es puguin emprar per a l'obtenció de compostos supramoleculars mitjançant reaccions d'autoensamblatge. Els metalls escollits per formar part de l'estructura d'aquests compostos són l'or(I) i el mercuri(II) atès que tenen tendència a formar complexos amb un nombre de coordinació dos i, per tant, poden coordinar-se a dos grups orgànics R, amb un angle R-M-R de 180°. Aquesta geometria és òptima perquè les molècules actuen com a arestes en la síntesi de quadrats supramoleculars.

És important destacar que els grups orgànics units als àtoms metàl·lics dels compostos sintetitzats han de tenir un àtom donador en posició terminal. Aquest àtom donador és aquí un nitrogen que pertany a una piridina o a un cianur, el qual permetrà la coordinació a fragments metàl·lics que contenen lligands làbils en la seva esfera de coordinació, com és el cas dels $[M'(OTf)_2(\text{difosfina})]$ ($M' = \text{Pd}, \text{Pt}$; difosfina = dppp, dppf) mitjançant un procés d'autoensamblatge.

Cal dir que, tot i que existeixen molts complexos organometàl·lics lineals d'or(I) i mercuri(II), els que aquí se sintetitzen són els primers descrits a la bibliografia que contenen dos àtoms de nitrogen disposats a 180° entre ells per tal de funcionar com a metal·lolligands en la síntesi de compostos supramoleculars.

L'estructura general de les arestes sintetitzades és:



Així doncs, a causa de la diferent càrrega del metall situat en posició central, els compostos obtinguts seran aniònics, en el cas d'emprar or(I) o neutres, en el cas de mercuri(II).

3.2.1.- SÍNTESI D'ARESTES D'OR

El primer grup d'arestes metàl·liques sintetitzades contenen un àtom d'or(I) unit a dos grups acetilènics amb un àtom donador terminal.

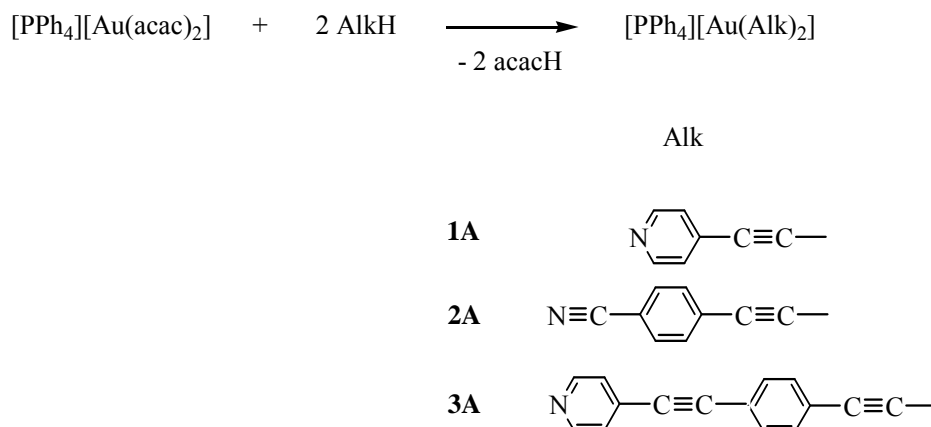
En general, els compostos organometàl·lics lineals d'or units a un grup acetilè són estables, i una gran part d'ells són neutres i de forma general $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{L})]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{t-Bu}, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$; $\text{L} = \text{fosfina terciària}$)⁵³⁻⁶⁰ o $[\text{Au}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{fosfina}$ o $\text{L}_2 = \text{difosfina}$)⁶²⁻⁷¹, mentre que del tipus iònic se'n coneix un nombre força menor^{53,61,72-82}, entre els quals es poden citar $\text{Q}[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R-4})_2]$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{Q} = \text{PPN}, \text{NPr}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$, $\text{Q} = \text{PPN}, \text{NPr}_4$)⁶¹.

Els compostos descrits en aquesta Memòria són complexos aniònics simètrics formats per dos grups $\text{C}\equiv\text{C-R}$ units a l'àtom metàl·lic, on R és un grup orgànic que conté un grup donador (cianur o piridina) en posició terminal.

Aquests complexos s'han sintetitzat seguint un mètode similar al descrit per J. Vicente *et al.*⁷⁹, anomenat pels mateixos autors "mètode acac". Aquesta síntesi es basa en una reacció àcid-base entre el lligand acetilacetona (unit a l'àtom d'or) i un protó lleugerament àcid d'un lligand orgànic, com pot ser un acetilè terminal. Així, dos mols de l'acetilur format s'uneixen a l'àtom metàl·lic i substitueixen el lligand acetilacetona per a donar l'aresta d'or; per tant, es produeix la consegüent alliberació d'acetilacetona en el medi de la reacció⁷⁹.

Experimentalment, es va fer reaccionar l'acetilè corresponent amb $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{acac})_2]$ (sintetitzat a partir de $[\text{PPh}_4][\text{AuCl}_2]$ i $\text{Ti}(\text{acac})$). El dissolvent emprat va ser CH_2Cl_2 i la reacció es va realitzar a temperatura ambient, tot protegint la solució reaccionant de la llum per tal d'evitar la formació d'or col·loidal. La solució de reacció es va mantenir en agitació constant durant una hora, es va concentrar i, mitjançant l'addició d'èter, es va obtenir el producte desitjat amb un rendiment del 70% aproximadament.

La reacció que té lloc és la següent:

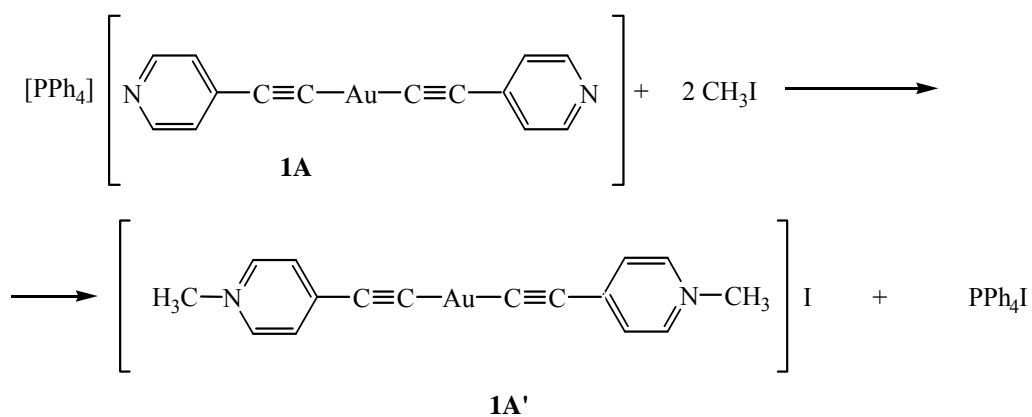


Esquema 3.6.- Reacció d'obtenció dels compostos **1-3A**.

Els espectres d'IR enregistrats per a aquests compostos evidencien la formació del complex organometàl·lic. En tots ells, s'observa una banda sobre 2100 cm^{-1} que correspon a la freqüència de vibració del triple enllaç, $\text{C}\equiv\text{C}$, unit a l'àtom d'or. Aquesta banda es troba desplaçada entre $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ cap a freqüències més altes respecte a la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del lligand orgànic corresponent. Aquest desplaçament és degut a la reducció de la densitat electrònica en els orbitals π^* dels acetilens, com a conseqüència de la coordinació de l'àtom metàl·lic. Altrament, per al compost **3A** s'observa també una banda a 2214 cm^{-1} corresponent a la freqüència de vibració del triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$, que no està unit directament a l'àtom metàl·lic. Cal destacar també, que s'observa la desaparició de la banda corresponent a la vibració *stretching* C-H del lligand lliure, la qual cosa corrobora la formació dels compostos. Aquest fet, també es reflecteix en els espectres de RMN de ^1H , on tan sols s'observen senyals en la zona aromàtica i no s'observa el senyal corresponent al protó terminal de l'acetilè.

Amb la intenció d'obtenir el derivat d'Au(III) $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})_2(\text{CH}_3)\text{I}]$, es va fer reaccionar l'aresta **1A** amb un excés de CH_3I en acetona i a temperatura ambient. En aquestes condicions, el complex **1A'** va precipitar en el mateix medi de la reacció i, en caracteritzar el compost per RMN de ^1H s'observà que el compost format era el

corresponent a la metilació dels dos àtoms de N de les piridines en lloc del producte d'oxidació d'Au(I) a Au(III). La reacció que té lloc és:



Esquema 3.7.- Reacció d'obtenció del compost **1A'**.

L'espectre de RMN de ^1H del compost **1A'** mostra els senyals corresponents als dos tipus de protons diferents de les piridines i també un senyal corresponent als grups metil units als nitrògens de les piridines, tal i com es mostra a la Figura 3.1.

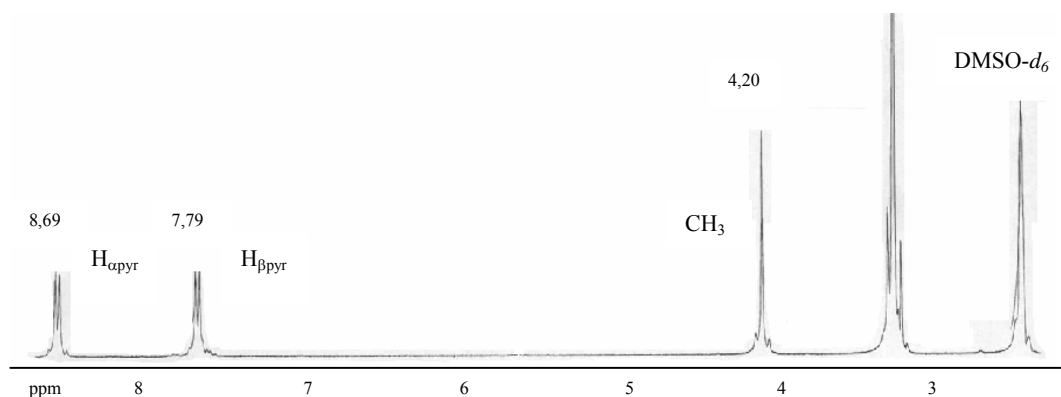


Figura 3.1.- Espectre de RMN- ^1H per al compost **1A'** en DMSO- d_6 .

Aquests compostos s'han caracteritzat també per espectrometria de masses (FAB, en el mode negatiu per als composts **1A**, **2A**, **3A** o positiu per **1A'**). En tots els casos s'ha obtingut un sol pic, corresponent al pic molecular del compost, la qual cosa confirma la formació dels compostos.

Cal destacar que per al compost **1A**, s'han obtingut monocristalls adequats per a resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X (Figura 3.2). Els paràmetres de cel·la són $a = 10,8070(10) \text{ \AA}$, $b = 12,7260(10) \text{ \AA}$, $c = 13,8840(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 106,260(10)^\circ$, $\beta = 107,717(10)^\circ$, $\gamma = 109,210(10)^\circ$ i $V = 1556,68(2) \text{ \AA}^3$. El grup espacial és P-1, triclínic.

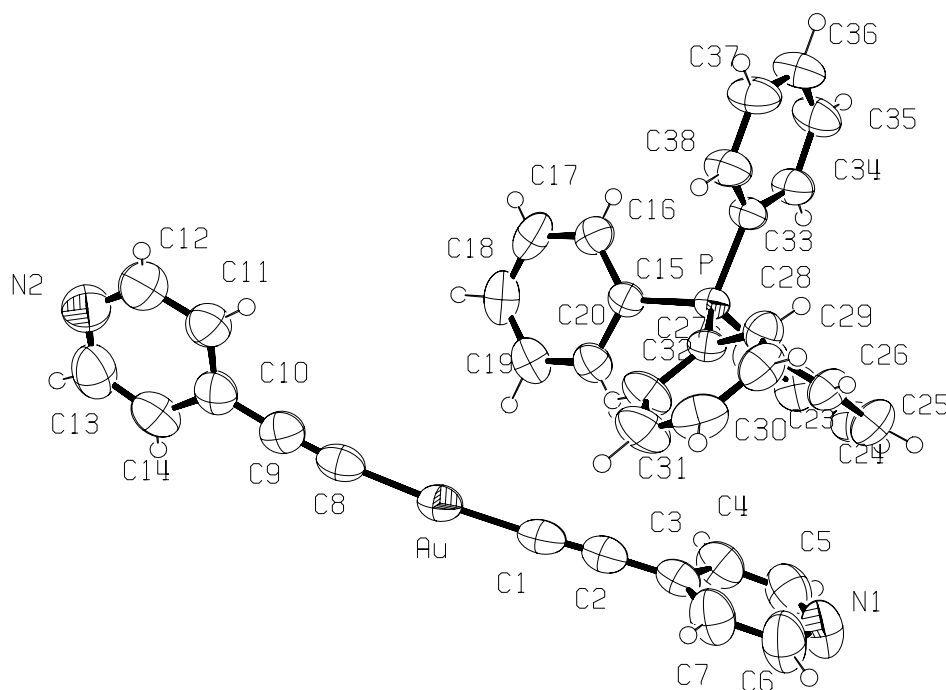


Figura 3.2.- Estructura cristal·lina del compost **1A**.

A les Taules 3.1 i 3.2, es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç del compost **1A**.

Distàncies d'enllaç (Å)	
Au - C(1)	1,980(80)
Au - C(8)	1,983(80)
C(1) - C(2)	1,206(10)
C(8) - C(9)	1,213(10)
C(2) - C(3)	1,420(10)
C(9) - C(10)	1,420(10)

Taula 3.1.- Principals distàncies d'enllaç per al compost **1A**.

Angles d'enllaç (°)	
C(1) - Au - C(8)	176,2(2)
C(2) - C(1) - Au	177,0(5)
C(9) - C(8) - Au	173,2(6)
C(8) - C(9) - C(10)	176,1(8)
C(1) - C(2) - C(3)	177,2(7)

Taula 3.2.- Principals angles d'enllaç per al compost **1A**.

Tal i com era d'esperar, s'observa que la geometria al voltant de l'àtom d'or és pràcticament lineal, amb un angle C(1)-Au-C(8) de 176,2(2)°. Els angles corresponents a C(3)-C(2)-C(1) i C(8)-C(9)-C(10) són 177,2(7)° i 176,1(8)° respectivament, valors ben propers als 180° ideals, els quals concorden amb els trobats per a compostos similars descrits a la bibliografia^{81,82}. Les distàncies Au-C ($d(\text{Au}-\text{C}(1)) = 1,980(8) \text{ \AA}$ i $d(\text{Au}-\text{C}(8)) = 1,983(8) \text{ \AA}$) i també les distàncies corresponents als triples enllaços ($d(\text{C}(1)-\text{C}(2)) = 1,206(10) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}(8)-\text{C}(9)) = 1,213(10) \text{ \AA}$) són igualment similars a les trobades per a acetilens metàl·lics del mateix tipus^{61,65,68,70,80,82-85}.

S'observa a la Figura 3.2 que els dos anells de piridina no es troben en el mateix pla sinó que estan disposats de forma gairebé perpendicular entre ells, i que l'angle entre els

plans formats per cadascun dels anells és de $79,3(5)^\circ$. A més, s'observa que l'àtom metàl·lic no es troba situat exactament en cap d'aquests dos plans, sinó que es disposa $0,279(1)$ Å per sota d'un i $0,122(1)$ Å per sobre de l'altre.

Molts dels compostos del tipus $[\text{AuX}_2]^-$ (X = lligand aniònic, tal i com un grup acetilur) es caracteritzen per formar dímers, oligòmers i polímers com a resultat d'interaccions intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ que es coneixen amb el nom d'*aurofilia*⁸⁶. Les distàncies $\text{Au}\cdots\text{Au}$ que resulten d'aquestes interaccions són comparables a les d'enllaços d'hidrogen⁸⁷ i serien les responsables de les propietats òptiques que presenten moltes d'aquestes espècies⁹³. En aquest cas, però, la $d(\text{Au}\cdots\text{Au})$ és de $5,03$ Å, valor superior a $3,5$ Å, valor màxim necessari per a poder considerar que es produeixen aquestes interaccions^{89,90}. Aquest fet es pot atribuir a la càrrega negativa del complex que pot dificultar l'aproximació entre els diferents anions⁹¹.

En l'empaquetament cristal·lí de la cel·la unitat, s'observa com dos grups $[\text{AuR}_2]^-$ s'intercalen amb cations PPh_4^+ successivament en el pla 010 tal i com es mostra a la Figura 3.3.

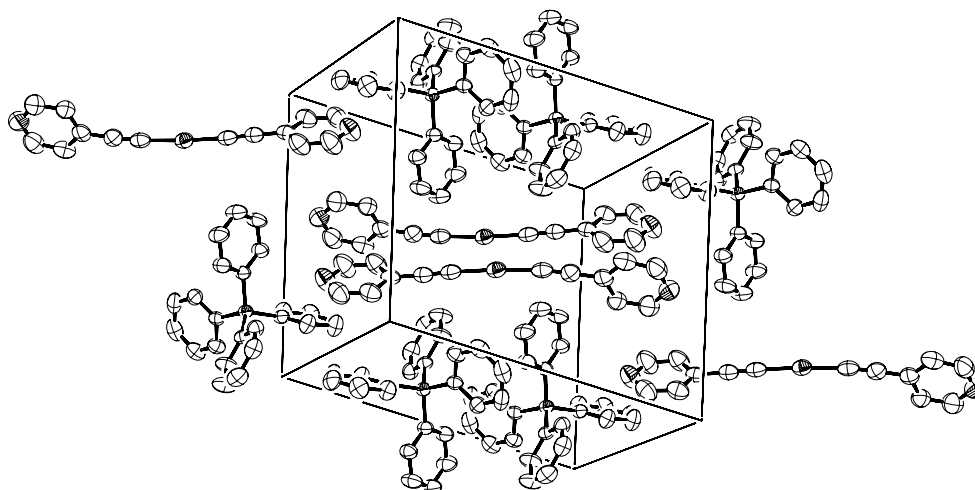


Figura 3.3.- Empaquetament cristal·lí i cel·la unitat del compost **1A**.

Cal dir que s'ha descrit a la bibliografia l'estructura cristal·lina del compost neutre anàleg amb Hg(II) com a centre metàl·lic⁸¹. Els àtoms que constitueixen una molècula d'aquest compost, es disposen de forma semblant al compost **1A** tot i que, a diferència del que s'observa al compost d'or, les diferents molècules en el cas del complex de mercuri interaccionen entre elles donant lloc a infinites cadenes polimèriques en forma de zig-zag on cada molècula s'uneix a dues de veïnes mitjançant enllaços Hg-N.

3.2.2.- SÍNTESI D'ARESTES DE MERCURI

El segon grup d'arestes metàl·liques sintetitzades contenen un àtom de mercuri(II) en el centre de l'aresta, unit a dos grups orgànics formant un angle d'aproximadament 180 °, de la mateixa manera que en les arestes d'or(I).

En aquest cas, s'ha pogut obtenir un derivat de mercuri que conté un anell de benzè unit directament a l'àtom metàl·lic (compost **4B**), el qual és diferent als compostos derivats d'or sintetitzats prèviament.

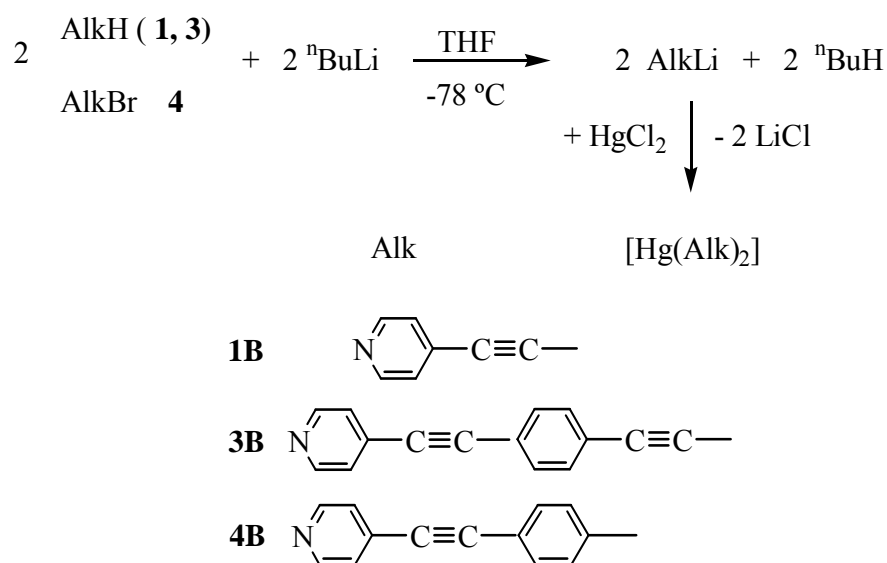
Aquest grup de compostos derivats de mercuri, de la mateixa manera que els anàlegs d'or, posseeixen un anell de piridina en posició terminal, com a potencial centre de reacció en la construcció de sistemes supramoleculars. Tot i això, la diferent càrrega de l'aresta (en aquest cas neutra, mentre que les arestes d'or sintetitzades són anióniques) és un fet a destacar, pel fet que, en reaccionar amb compostos del tipus [M'(OTf)₂(difosfina)] (M' = Pd, Pt; difosfina = dppp, dppf), pot donar lloc a estructures supramoleculars amb una càrrega positiva més gran que en els casos anteriors i, per tant, formar compostos més solubles i més fàcils de caracteritzar.

Existeixen al voltant de 50 complexos de mercuri amb dos grups acetilens (R) descrits a la bibliografia^{100,105}, els quals s'han caracteritzat bàsicament mitjançant espectroscòpies d'IR i RMN.

La majoria dels complexos d'aquest tipus descrits fins ara, s'han preparat a partir de la reacció de K₂HgI₄ amb el corresponent lligand orgànic que conté un acetilè terminal, amb la presència de KOH¹⁰¹. En canvi, els compostos aquí descrits, es varen preparar

mitjançant la formació del derivat organolític del lligand orgànic R, a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i amb THF com a dissolvent. La solució es va mantenir en agitació constant durant una hora a aquesta temperatura i, posteriorment s'hi va afegir HgCl_2 sobre la solució de reacció per tal de formar el compost desitjat. La proporció emprada entre el complex de mercuri i el lligand orgànic no va ser l'estequiomètrica, sinó que es va treballar amb excés del lligand per tal de facilitar la formació del compost. A continuació, es va deixar augmentar lentament la temperatura fins a temperatura ambient, es va concentrar la solució i s'hi va afegir etanol per tal que precipités l'aresta de mercuri(II) corresponent amb un rendiment al voltant del 60 %. Per al compost **4B** el rendiment de la reacció va ser menor perquè la reacció d'obtenció del derivat organolític del lligand orgànic corresponent no es va obtenir de forma completa.

Així, a l'Esquema 3.8, es mostra la reacció d'obtenció de les arestes de mercuri sintetitzades:



Esquema 3.8.- Reacció d'obtenció dels compostos **1B**, **3B**, **4B**.

Aquests compostos s'han caracteritzat mitjançant espectroscòpia d'IR, RMN de ^1H , espectrometria de masses i anàlisis elementals. Els espectres d'IR mostren la desaparició de la banda corresponent a l'acetilè terminal i, per tant, està d'acord amb la formació del compost desitjat. Aquest mètode de caracterització també ens mostra una banda sobre 2100 cm^{-1} corresponent a l'*stretching* $\text{C}\equiv\text{C}$ (de gran utilitat en el compost **4B** on no es pot observar la desaparició de la banda *stretching* C-H del protó terminal del lligand precursor). Cal destacar que per al compost **3B** s'observen dues bandes corresponents als dos triples enllaços que hi ha a la molècula. A 2214 cm^{-1} , s'observa un *stretching* $\text{C}\equiv\text{C}$ corresponent al triple enllaç no unit directament a l'àtom de mercuri(II). A 2145 cm^{-1} , s'observa la banda causada per la freqüència de vibració del triple enllaç unit directament al metall, valor que concorda amb el descrit per a complexos de mercuri amb dos lligands acetilè ⁹⁷. Aquest fet mostra la retrodonació de densitat electrònica des de l'àtom metàl·lic cap als orbitals moleculars π^* dels grups acetilens, efecte que es mostra més clarament en els compostos d'or per la menor càrrega positiva de l'àtom metàl·lic i on la freqüència de vibració del grup $\text{C}\equiv\text{C}$ unit a l'àtom d'or(I) és de 2094 cm^{-1} (tal i com s'ha comentat per al compost **3A**).

Una altra dada sòlida de caracterització ha estat l'espectrometria de masses on, en tots els casos, s'ha obtingut un pic corresponent al pes molecular del compost protonat ($\text{M} + \text{H}^+$).

Als espectres de RMN de ^1H , s'observen dos senyals corresponents als dos grups diferents de protons de les piridines i per als compostos **3B** i **4B** un altre senyal més ample al voltant de 7,5 ppm corresponent als quatre protons de l'anell de benzè del lligand.

3.2.3.- ESTUDIS DE FOTOLUMINISCÈNCIA.

Molts compostos d'or són coneguts per tenir propietats fotoquímiques que donen generalment emissió a temperatura ambient en la regió del visible ⁹², fet que es pot atribuir a la capacitat que tenen els metalls amb configuració d^{10} per a dur a terme reaccions fotoredox.

Aquesta propietat es pot emprar en àrees molt diferents de la ciència com per exemple, aplicacions en bioquímica, on s'estudien les interaccions de complexos de metalls de transició amb el DNA. Estudis en aquesta àrea són importants per a dissenyar compostos antitumorals i també agents terapèutics fotodinàmics ⁹³.

Des que el 1993, Li *et al.* varen descriure el comportament emissiu del complex $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ⁶², es troben recollides a la bibliografia les propietats luminiscentes de nombrosos compostos organometàl·lics d'or(I) ^{59,96}.

Cal dir que la majoria dels acetilens d'or amb comportament luminiscent contenen grups acetilur i lligands arilfosfina (i en particular, destaquen els estudis fets amb fosfines terciàries) ^{94,96,117}, i així mateix destaquen els estudis realitzats amb compostos d'or que formen polímers ⁸⁰. No obstant això, cal destacar que no s'ha investigat anteriorment el comportament fotoquímic de compostos mononuclears d'or(I) lineals, on l'àtom d'or es troba unit a dos grups acetilur, tal i com els compostos sintetitzats en aquest Treball.

Així, s'han realitzat estudis fotoquímics amb els compostos **1-3A** i **1A'** per tal d'investigar les seves propietats luminiscentes. Els espectres d'absorció i emissió s'han enregistrat en CH_2Cl_2 i a temperatura ambient. Per tal de poder relacionar els resultats obtinguts es va procedir primer a registrar els espectres dels lligands lliures i així estudiar el seu comportament fotoluminiscent, i després observar quina variació experimenta l'espectre d'emissió del compost en coordinar-se amb l'àtom d'or.

3.2.3.1.- ESTUDIS REALITZATS AMB EL COMPOST 1A.

En estudiar mitjançant luminiscència la 4-etinilpiridina (compost **1**), s'observà que la intensitat d'emissió que presentava el compost era molt feble. Pensant en el fet que el parell d'electrons no enllaçants del nitrogen de la piridina pogués produir *quenching* de l'emissió, es va procedir a afegir un equivalent d'àcid trifluoroacètic per tal de protonar el nitrogen del grup piridina i així eliminar aquest efecte. Tot i això, no es va obtenir cap

emissió considerable en mesurar l'espectre de luminiscència corresponent. Per tant, es pot dir que aquest lligand no té una emissió apreciable en cap de les dues condicions.

A continuació es varen enregistrar els espectres d'absorció i emissió del compost **1A**. En aquest cas, tampoc es va observar una emissió massa intensa per al complex i, per tant, es pot considerar que el compost no és luminiscent. Tot i això, en addicionar aproximadament dos equivalents d'àcid trifluoroacètic, sí que es va produir una emissió intensa un cop protonat.

A la Figura 3.4, es mostra l'espectre d'absorció del compost **1A** protonat (**1AH**) juntament amb l'espectre d'emissió corresponent.

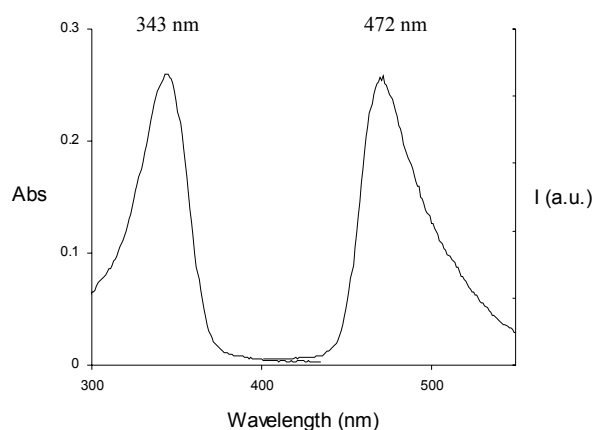


Figura 3.4.- Espectre d'absorció (esquerra) i d'emissió (dreta) del compost **1AH**.

L'espectre d'absorció d'aquest compost té una forma i intensitat similars al corresponent lligand lliure protonat (**1H**). Es va procedir a calcular el coeficient d'absortivitat molar (ϵ) del compost **1AH** ($41607 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que, pel fet de tenir un valor força elevat, indueix a afirmar que aquesta banda es deu a una transició permesa π - π^* . Es descriuen a la bibliografia resultats similars per a altres compostos amb enllaços Au-C \equiv C-Ph⁹⁶.

Es va mesurar el temps de vida d'aquesta espècie a temperatura ambient i es va obtenir un valor de 1,5 μs . El fet que aquest valor sigui força elevat i que s'observi un gran

desplaçament de Stokes suggereix que l'emissió d'aquest compost es produeix des d'un estat triplet i per tant, s'atribueix a un procés de fosforescència, tal i com s'ha proposat anteriorment a la bibliografia, per a compostos d'or(I) similars^{83c}. D'altra banda, es va mesurar el temps de vida d'emissió d'aquest compost en etanol a 77 K i és de 149 μ s, valor força superior a l'obtingut a temperatura ambient. Això es deu al fet a que a baixa temperatura, els processos que competeixen amb el procés d'emissió (desactivació no radiativa, transferència d'energia,...) disminueixen i, per tant, el temps de vida de l'espècie excitada augmenta.

Per tal d'entendre quin és l'origen de la transició observada es van calcular els diagrames d'estats (emprant el programa semiempíric ZINDO/s) per al lligand lliure (**1**) i el protonat (**1H**) corresponent (Figures 3.5 i 3.6). Atès que els espectres d'absorció dels lligands lliures **1** i **1H**, i els corresponents complexes d'or, **1A** i **1AH**, són molt semblants, es pot confirmar que el procés de complexació amb el metall no comporta transicions addicionals.

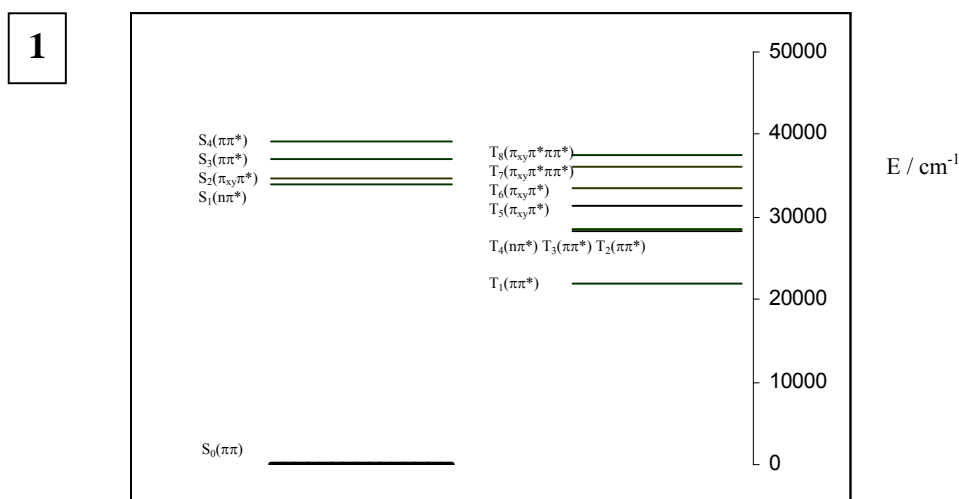


Figura 3.5.- Diagrama d'estats calculat per al lligand 1.

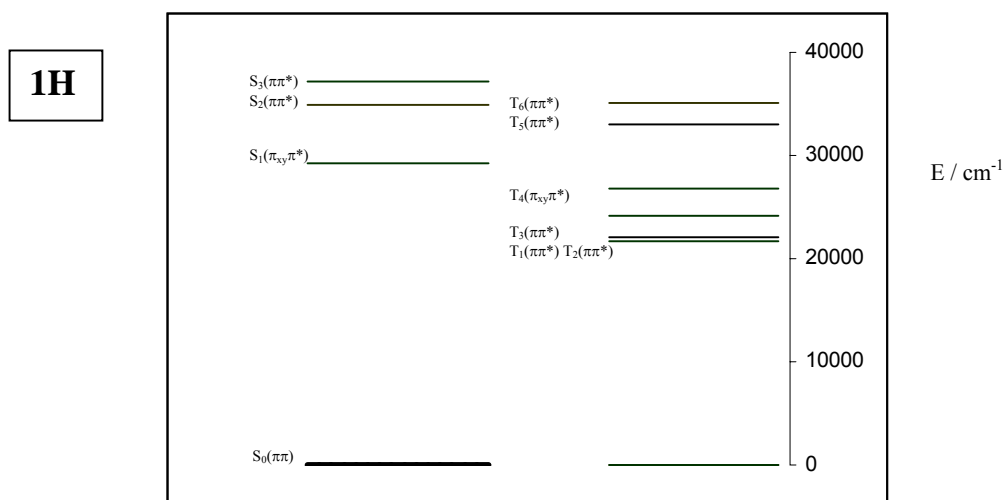


Figura 3.6.- Diagrama d'estats calculat per al lligand **1H**.

En aquests diagrames s'observa que la forma no-protonada i la protonada del lligand mostren un primer estat excitat S_1 , $n\pi^*$ i $\pi_{xy}\pi^*$ respectivament, els quals donen lloc a una transició $S_1 \rightarrow S_0$ prohibida. Aquest fet està d'acord amb els fets experimentals on s'observa que ni el lligand **1** ni el **1H** són luminescents.

En canvi, tal i com es mostra a la Figura 3.4, el compost **1AH** mostra una emissió en la zona del vermell, la qual s'ha atribuït a una transició que prové de l'estat triplet T_1 ($\pi\pi^*$) de més baixa energia, tal i com es mostra a la Figura 3.6. Per tal de justificar el procés d'emissió observat per al compost **1AH**, es pot dir que l'estat triplet es troba poblat electrònicament a causa del procés d'*intersystem crossing* que té lloc entre els estats $S_1 \rightarrow T_1$ per l'efecte d'àtom pesant que exerceix l'àtom d'or. Cal dir que aquest fet tan sols s'observa per al compost **1AH**, mentre que per al compost **1A** (on s'hauria d'esperar un comportament similar segons el diagrama d'estats del lligand **1**) no es va observar emissió, resultat per al qual no s'ha trobat una explicació satisfactòria.

Es va mesurar el rendiment quàntic de fosforescència del compost **1AH** emprant sulfat de quinina en H_2SO_4 1M com a patró. El procediment que se segueix en les mesures dels rendiments quàntics és el següent: d'una banda s'enregistra un espectre d'absorció de la mostra, amb un valor corresponent al màxim d'absorció menor a 0,2 (per tal d'eliminar

l'efecte *quenching* que pot tenir lloc entre les molècules en el cas que la mostra estigui molt concentrada). Es prepara una mostra del patró de manera que el seu espectre d'absorció talli l'espectre d'absorció de la mostra en un punt molt proper al seu màxim. Així, es procedeix a enregistrar els espectres d'emissió d'ambdues mostres, i excitar a la longitud d'ona exacta de creuament dels dos espectres d'absorció, i es calcula l'àrea de les bandes d'emissió obtingudes. Així, com el rendiment quàntic del patró és conegut, aplicant l'equació següent, es pot trobar el valor del rendiment quàntic de la mostra, ϕ_m :

$$\phi_m = \phi_p \times (A_m/A_p)(n_m/n_p)^2$$

En què A és l'àrea de la corba de l'espectre d'emissió calculada amb el *software* de l'espectrofluorímetre i n, l'índex de refracció del dissolvent.

El rendiment quàntic que s'obté per al compost **1AH** (0,01) no és massa elevat.

VALORACIONS AMB EL COMPOST **1A**:

Es van fer diferents valoracions amb el compost **1A** que es van seguir mitjançant espectres de luminiscència. D'una banda, es va valorar amb àcid trifluoracètic, per tal de veure com variava exactament la intensitat d'emissió en addicionar diferents quantitats d'aquest àcid. D'altra banda, es va estudiar la variació de la intensitat d'emissió en addicionar diferents volums d'una dissolució de AgOTf per tal d'estudiar l'efecte del catió Ag^+ , que té la mateixa càrrega que el protó, i així veure si el comportament era el mateix.

Valoració amb CF_3COOH :

En valorar una solució del compost **1A** de concentració 10^{-6} M amb CF_3COOH , es va procedir a addicionar-hi diferents quantitats de la solució d'àcid i enregistrar l'espectre d'emissió de la solució resultant. Així, es va observar que la intensitat d'emissió augmentava i arribava a un màxim quan es van addicionar dos mols d'àcid per cada mol d'aresta i per tant, s'havien protonat els dos nitrogens de les piridines. Això coincideix amb

els fets experimentals on s'observava que el compost protonat mostrava luminiscència mentre que el neutre no. A la Figura 3.7, es representa la variació de la intensitat màxima d'emissió en funció del nombre de mols de CF_3COOH adicionats.

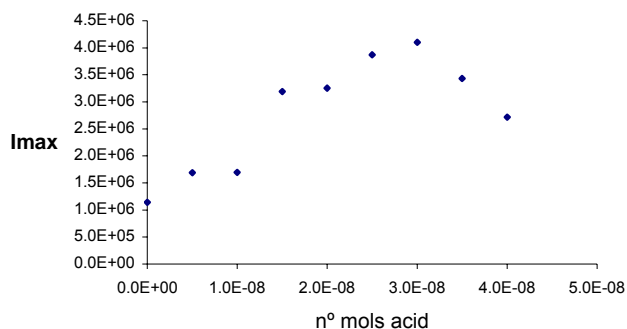


Figura 3.7.- Variació de la intensitat màxima d'emissió del compost **1A** en funció del nombre de mols adicionats de CF_3COOH .

A la Figura 3.7, s'observa que amb un excés d'àcid, la intensitat d'emissió del complex format disminueix, fet que suggereix que s'ha pogut produir un efecte *quenching* per protó.

L'espectre d'absorció del compost **1A** canvia totalment en formar-se el compost **1AH** desplaçant-se el màxim cap a longituds d'ona més grans, tal i com es mostra a la Figura 3.8.

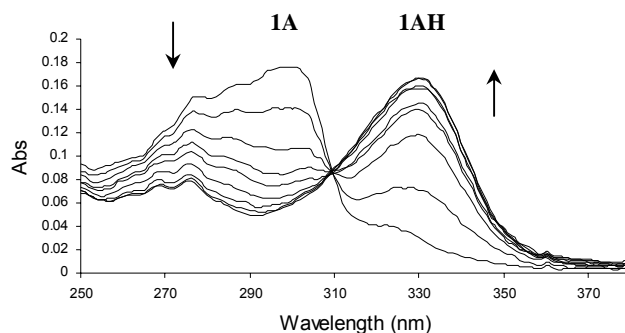


Figura 3.8.- Variació de l'espectre d'absorció del compost **1A** en funció de l'addició de CF_3COOH .

Valoració amb AgOTf:

Es va fer una valoració d'una solució del compost **1A** amb AgOTf per veure quin era l'efecte que es produïa en l'espectre d'emissió del compost organometàl·lic en addicionar diferents quantitats d'un catió diferent al protó, però amb la seva mateixa càrrega. Aquest experiment es va seguir mitjançant l'enregistrament dels espectres d'emissió de les solucions resultants.

Cal recordar que el compost **1A** dona lloc a una emissió poc intensa. Tot i això, es va observar que l'efecte de l'addició del catió Ag^+ provocava un efecte invers al que donava lloc l'addició de H^+ . Així, si en addicionar àcid sobre una solució del compost **1A** la intensitat de l'emissió augmentava fins a un valor apreciable, en addicionar Ag^+ , la poca emissió que produeix el compost **1A** acaba desapareixent. Per tant, es pot afirmar que aquest catió més voluminós no actua de la mateixa manera que el protó i, a més, augmenta el *quenching* que impedeix l'emissió.

D'altra banda, es va dur a terme la mateixa valoració amb el compost **1AH**. En aquest cas, es va observar que, de la mateixa manera, el catió Ag^+ produïa un *quenching* gradual de l'emissió, fins a un efecte *quenching* total, quan s'havia addicionat la quantitat equimolar de catió (Figura 3.9).

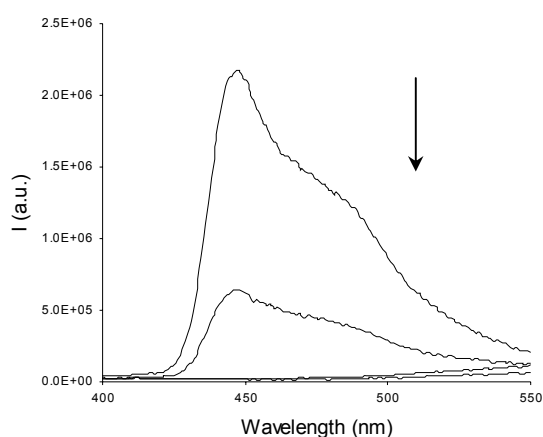


Figura 3.9.- Variació de l'espectre d'emissió del compost **1AH** en funció de l'addició successiva de 0,25, 0,5, 0,75 i 1 mols de AgOTf.

Aquest fet es reflecteix també en els espectres d'absorció enregistrats per al compost **1AH** en cada punt de la valoració, tal i com es mostra a la Figura 3.10. S'observa que el màxim de l'espectre d'absorció del complex situat a longituds d'ona més grans (banda responsable de l'emissió d'**1AH**) disminueix de mica en mica en augmentar la quantitat d'AgOTf addicionat fins a pràcticament anul·lar-se.

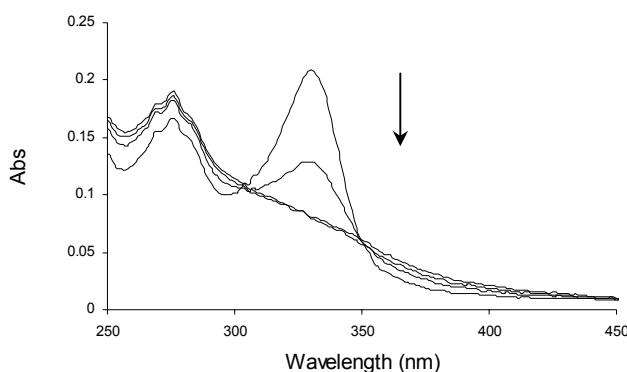


Figura 3.10.- Variació de l'espectre d'absorció del compost **1AH** en funció de l'addició successiva de 0,25, 0,5, 0,75 i 1 mols d'AgOTf.

Per tal de justificar el comportament observat, cal tenir en compte que els triples enllaços poden coordinar-se amb àcids de Lewis mitjançant un enllaç π , la qual cosa pot donar lloc a la formació de complexos metàl·lics polinuclears⁹⁷. Així, es pot suggerir que l'addició d'AgOTf sobre la solució d'**1AH**, pot donar lloc a la formació d'un complex en què pot ser que s'hagi produït la unió dels cations Ag^+ als triples enllaços del compost organometàl·lic. Aquest fet provocaria una disminució de l'aromaticitat del complex i per tant, una disminució de la intensitat d'emissió tal i com s'observa experimentalment.

3.2.3.2.- ESTUDIS REALITZATS PER ALS COMPOSTOS **2A**, **3A** I **1A'**.

Els compostos **2A**, **3A** i **1A'** es van estudiar mitjançant luminiscència seguint el mateix procediment emprat per **1A**. El lligand orgànic **2** (4-etinilbenzoni-tril) mostra un

comportament diferent al del lligand **1**, ja que es va observar una emissió significativa del compost en forma neutra (Figura 3.11). Per tal de dur a terme el mateix experiment que amb el lligand **1**, es va enregistrar l'espectre d'emissió del compost en forma protonada i es va obtenir exactament el mateix resultat que amb la forma neutra. Per tant, per a aquest compost, l'addició d'àcid no influeix en el comportament luminescent observat.

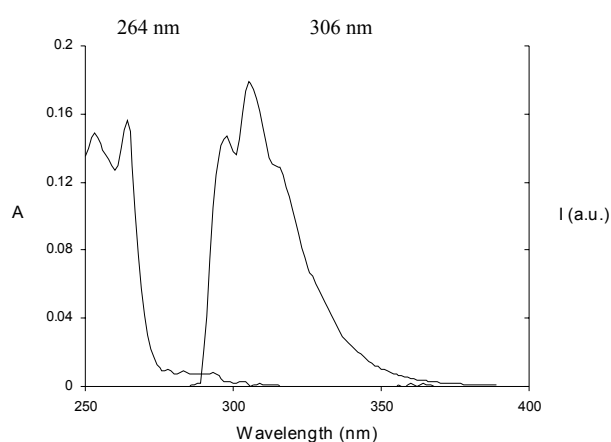


Figura 3.11.- Espectre d'absorció (esquerra) i d'emissió (dreta) del compost **2**.

Cal dir que la forma que mostra l'espectre d'emissió del lligand **2** és característica dels compostos que contenen un anell de benzè. A més, per tal de caracteritzar-lo millor, es va calcular el rendiment quàntic d'emissió d'aquest compost emprant benzè com a patró i ciclohexà com a dissolvent i es va obtenir un valor de $\phi = 0,15$.

Posteriorment, es va estudiar el compost **2A**. Aquest compost, de la mateixa manera que **1A**, no va mostrar una emissió apreciable i per tant, es va procedir a afegir-li CF_3COOH per veure si es produïa el mateix efecte que en el cas anterior. Així doncs, per al compost **2AH**, tot i que, efectivament es va produir emissió per luminescència, es va observar que l'espectre obtingut era exactament igual al del lligand lliure **2**, tant en la forma com en la posició de la banda. Per tant, en aquest cas, el que s'havia produït era un

trencament de l'enllaç C-Au i posterior protonació de l'acetilè terminal per a donar el lligand orgànic precursor, responsable de la luminiscència observada.

L'estudi realitzat per als compostos **3** i **3H** va mostrar que es produeix emissió en ambdós casos. En protonar el compost, es va produir un desplaçament de la banda d'emissió cap a la zona del vermell i un lleuger canvi de la seva forma per a donar una banda més ben definida i amb una intensitat més gran. Es va calcular el rendiment quàntic del lligand **3** i del seu corresponent protonat (**3H**) emprant sulfat de quinina en H₂SO₄ 1M com a patró i s'obté un $\phi_3 = 0,01$ i $\phi_{3H} = 0,08$.

A continuació, es va procedir a analitzar el comportament de les arestes **3A** i **3AH**. Es va observar que tots dos compostos són luminiscents i que la forma de les seves bandes d'emissió és igual a les obtingudes amb els lligands lliures **3** i **3H** tot i que es troben desplaçades cap a la zona del vermell (Figura 3.12 (A i B)). Amb aquests resultats, es pot afirmar que l'emissió que s'obté per a aquestes arestes metàl·liques es deu al lligand orgànic precursor.

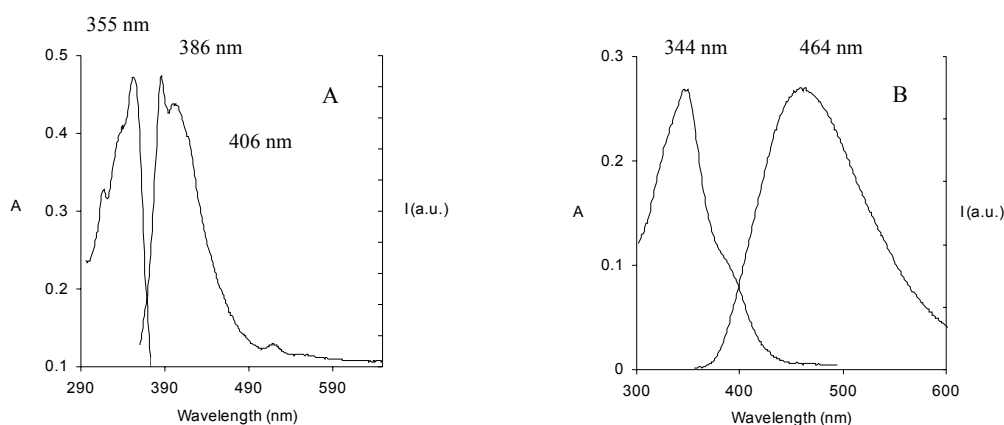


Figura 3.12.- Espectres d'absorció (esquerra) i emissió (dreta) dels composts **3A**(A) i **3AH**(B).

Els rendiments quàntics d'aquests compostos (emprant sulfat de quinina en H₂SO₄ 1M com a patró) són $\phi_{3A} = 0,01$ i $\phi_{3AH} = 0,02$. Cal destacar que, en aquest cas, els

desplaçaments de Stokes són més petits que l'obtingut per al compost **1AH** i, per tant, l'emissió observada es pot atribuir a un procés de fluorescència, fet que es pot corroborar en base als diagrames d'estats calculats per a aquests compostos (Figures 3.13 i 3.14).

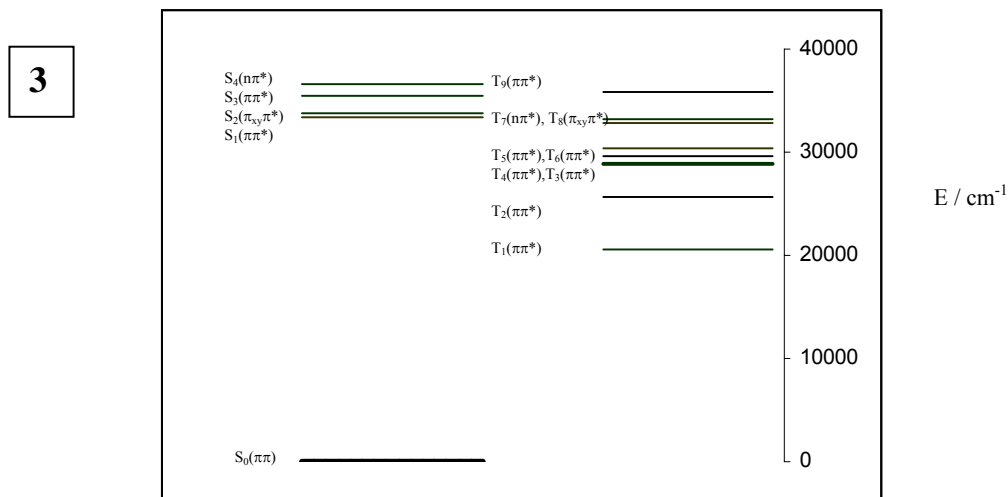


Figura 3.13.- Diagrama d'estats calculat per al lligand **3**.

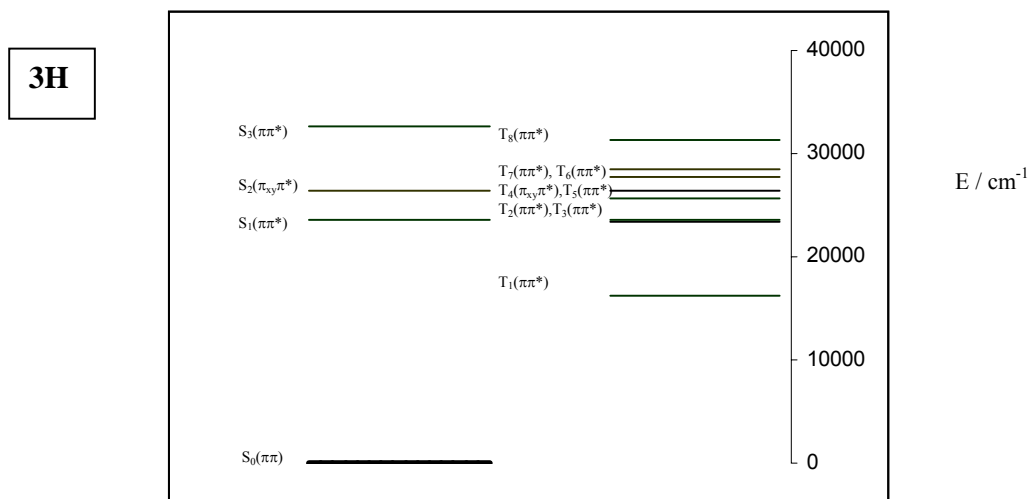


Figura 3.14.- Diagrama d'estats calculat per al lligand **3H**.

S'observa que el diagrama d'estats dels lligands **3** i **3H** presenten un primer estat excitat S_1 que, per ser del tipus $\pi\pi^*$, pot donar lloc a una transició permesa $S_1 \rightarrow S_0$. Aquest fet està d'acord amb el trobat experimentalment on s'obté emissió tant per al lligand **3** com per al **3H**. Altrament, es pot observar que la diferència d'energia entre els estats S_1 i S_0 és menor en el cas de **3H**. Això també concorda amb els resultats experimentals, on la banda corresponent a l'emissió del lligand **3H** i del complex **3AH** es troba desplaçada cap a la zona del vermell respecte a l'observada per **3** i **3A**.

A la Figura 3.12(B), es pot observar que l'espectre d'absorció del compost **3AH** presenta un *shoulder* a 400 nm aproximadament que es pot assignar a la transició a l'estat excitat de menor energia (S_1), responsable de l'emissió del complex.

Cal dir que es va mesurar el temps de desactivació de l'espècie **3AH** i, a diferència de les mesures fetes per a la resta dels compostos, l'anàlisi de les dades va donar els resultats més òptims per a una funció bi-exponencial, l'origen de la qual no queda clar. Tot i això, es troben descrits a la bibliografia compostos amb comportaments similars que presenten temps de desactivació que s'ajusten amb una funció bi-exponencial on, aquest fet s'atribueix a la presència de monòmers i excímers²⁶ encara que en els compostos que aquí s'estudien no es va observar la formació d'aquests complexos. El temps de vida mitjana és de 2,2 ns, l'ordre de magnitud del qual també concorda amb el fet que l'emissió es degui a un estat singlet⁹¹.

Tot i que la fluorescència, s'observa rarament en el cas de complexos de metalls de transició, és un fet clar en el cas dels compostos **3A** i **3AH**. En els compostos que aquí s'estudien es pot dir que la constant de velocitat radiativa des de l'estat excitat de menor energia $\pi\pi^*$ (transició fortament permesa) competeix en magnitud amb la constant de velocitat d'*intersystem crossing* fins i tot després de la complexació amb el metall⁹⁸. Tot i això, el rendiment quàntic de fluorescència de la forma complexada ($\phi_{3aH} = 0,02$) és menor que el corresponent al lligand lliure **3H** ($\phi_{3H} = 0,08$), com a resultat de l'augment d'*intersystem crossing* causat per l'efecte de l'àtom pesant.

Cal destacar que, tot i que no es va observar emissió per fosforescència a temperatura ambient per al compost **3A**, probablement per un procés de *quenching* des del seu estat triplet, sí que es va observar clarament en etanol a 77 K, amb un temps de vida de $670 \mu\text{s}$ ⁹¹.

Per últim, es va mesurar també l'espectre d'emissió del compost **1A'**. Cal dir que aquest compost és anàleg al complex **1AH** perquè té les posicions dels nitrògens de les piridines bloquejades amb la unió de dos grups metil. Així, caldria esperar el mateix comportament que per al compost explicat anteriorment. A la Figura 3.15, es mostra l'espectre d'emissió per al compost **1A'**, juntament amb el seu espectre d'absorció.

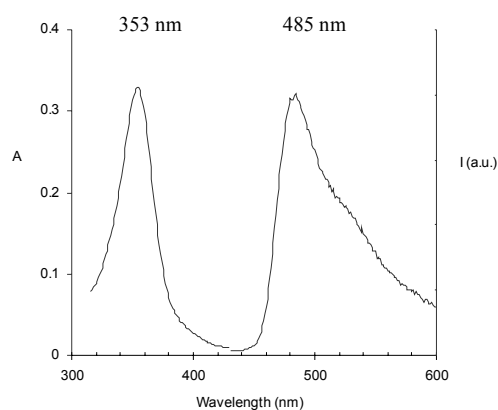


Figura 3.15.- Espectres d'absorció (esquerra) i emissió (dreta) del compost **1A'**.

Com en el compost **1AH**, per **1A'** s'observa un gran desplaçament de Stokes que indica que l'emissió observada, molt probablement procedeix d'un estat triplet. Es va calcular el diagrama d'estats per al que seria el lligand **1CH₃** i es presenta a la Figura 3.16. Aquest diagrama és molt similar a l'obtingut per al lligand **1H** i, de la mateixa manera, l'estat singlet excitat de menor energia és un estat $\pi_{xy}\pi^*$, el qual donaria lloc a una transició $S_1 \rightarrow S_0$ prohibida.

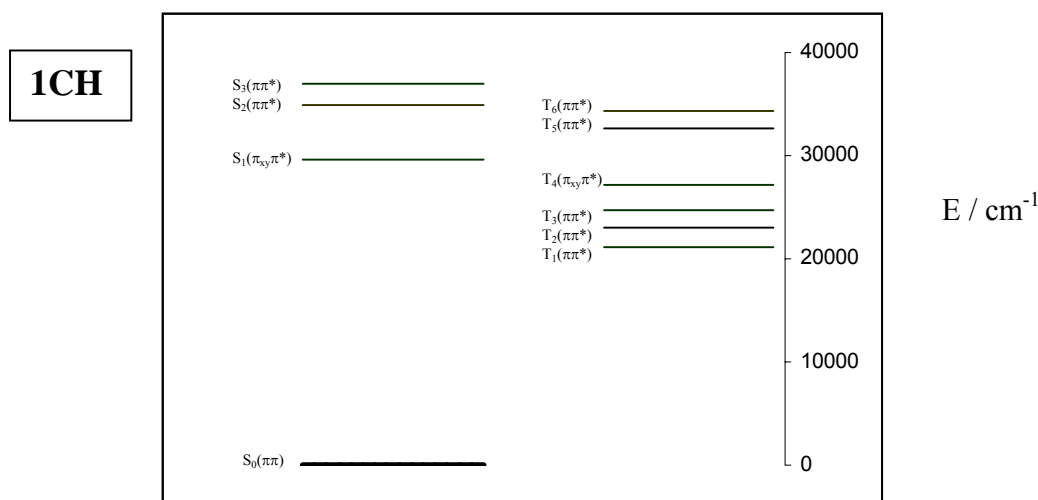


Figura 3.16.- Diagrama d'estats calculat per al lligand **1CH₃**.

La similitud entre els diagrames d'estats dels lligands **1H** i **1CH₃** justifiquen la semblança observada en els espectres d'absorció i emissió corresponents als complexos metàl·lics. Així però, per al compost **1A'** les bandes es troben desplaçades lleugerament cap a la zona del vermell per causa del substituent metil, tal i com s'observa en altres compostos similars descrits a la bibliografia⁹⁹ (Figura 3.17):

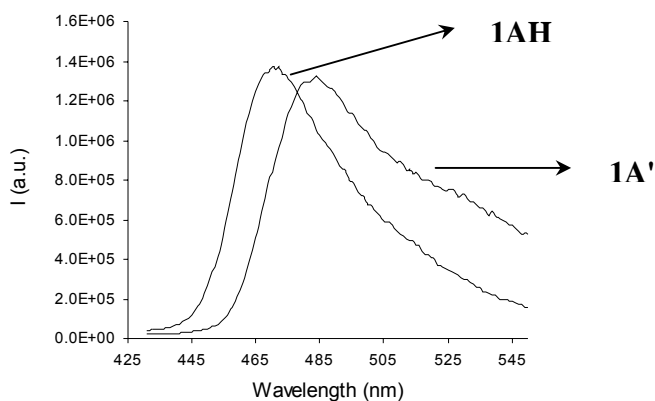


Figura 3.17.- Espectres d'emissió dels compostos **1AH** i **1A'** en una solució de **CH₂Cl₂**.

Es va mesurar el temps de vida del compost **1A'** en etanol i a 77 K i es va obtenir un valor de 500 μs , valor força superior al trobat per al compost **1AH**. L'ordre de magnitud obtingut indica que l'emissió es deu a fosforescència tal i com es podia preveure amb els diagrames d'estats i el gran desplaçament de Stokes observat.

Es va mesurar també el rendiment quàntic de fosforescència, emprant de nou sulfat de quinina en H_2SO_4 1M com a patró i el valor obtingut va ser de $\phi = 0,04$, força superior al trobat per a l'anàleg **1AH**.

Cal destacar que, per a aquest compost es va poder mesurar l'espectre d'emissió en estat sòlid. Així, a la Figura 3.18, es presenta l'espectre d'emissió del compost **1A'** en solució juntament amb l'enregistrat en estat sòlid. S'observa que l'emissió en estat sòlid es troba fortament desplaçada cap a la zona del vermell i presenta una forma força diferent a l'enregistrada en solució. Aquest fet suggereix que en estat sòlid, es podrien produir interaccions entre les diferents unitats **1A'**, com per exemple, interaccions $\pi-\pi$ ⁸⁰.

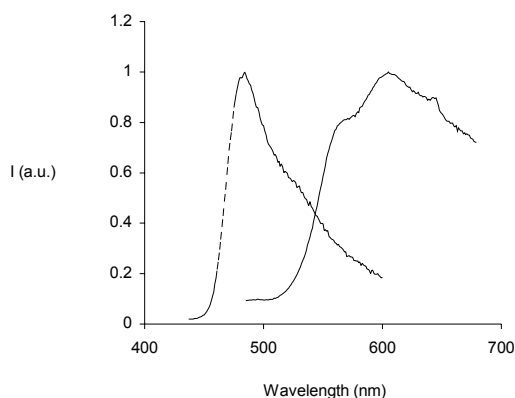
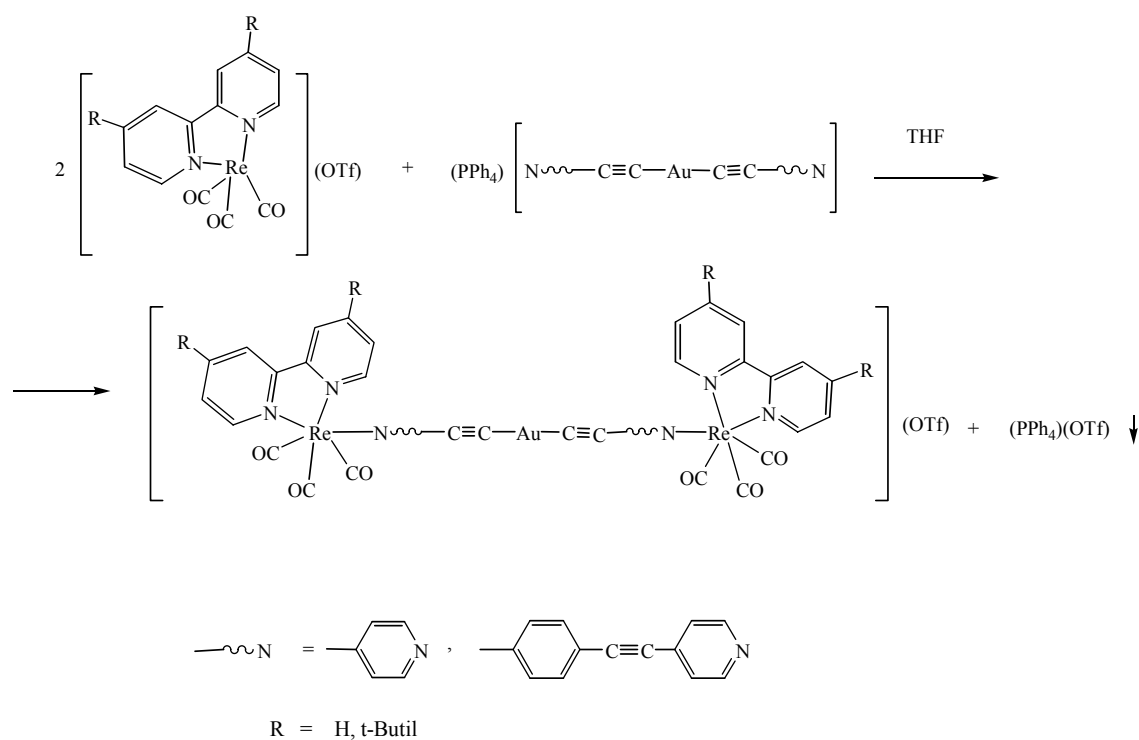


Figura 3.18.- Espectre d'emissió en solució (esquerra) i en estat sòlid (dreta) del compost **1A'**.

3.3.- REACCIONS DEL COMPOST $[Re(2,2'-bpy)(CO)_3](OTf)$ AMB ARESTES D'OR

Les arestes d'or descrites en l'apartat anterior es poden emprar com a metal·lolligands per a obtenir compostos més complexos, ja que tenen dos àtoms de nitrogen en posició terminal. És per això que es va pensar en fer-les reaccionar amb el compost $[Re(2,2'-bpy)(CO)_3](OTf)$ amb l'objectiu d'obtenir compostos trinuclears (Esquema 3.9), de forma anàloga a altres complexos descrits a la bibliografia, el quals, en lloc d'un àtom d'or contenen un o dos àtoms de ruteni¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ o un àtom de rodi en posició central¹⁴⁷.



Esquema 3.9.- Síntesi d'arestes metàl·liques a partir del compost $[Re(2,2'-bpy)(CO)_3](OTf)$.

La reacció es va realitzar primerament amb l'aresta d'or $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})_2]$ (**1A**) i el complex de reni. La solució es va escalfar a reflux de THF i es va seguir mitjançant IR. Passades tres hores, es va observar que les bandes dels lligands carbonil del complex de reni de partida havien canviat i, per tant, es va considerar que la reacció havia finalitzat. La solució de reacció es va filtrar a través de celita per tal d'eliminar el sòlid format, es va concentrar a sequedat i es va recristal·litzar amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{èter}$. El precipitat format es va rentar amb cloroform i es va enregistrar l'espectre de RMN de ^1H del sòlid resultant, el qual mostra els senyals corresponents al lligand 2,2'-bpy i als protons del grup piridina (Figura 3.19). Tot i això, la integració entre ambdós grups no és 1:1 com s'esperava sinó 2 (2,2'-bpy) : 1 (piridina), la qual cosa va indicar que no s'havia format el producte desitjat.

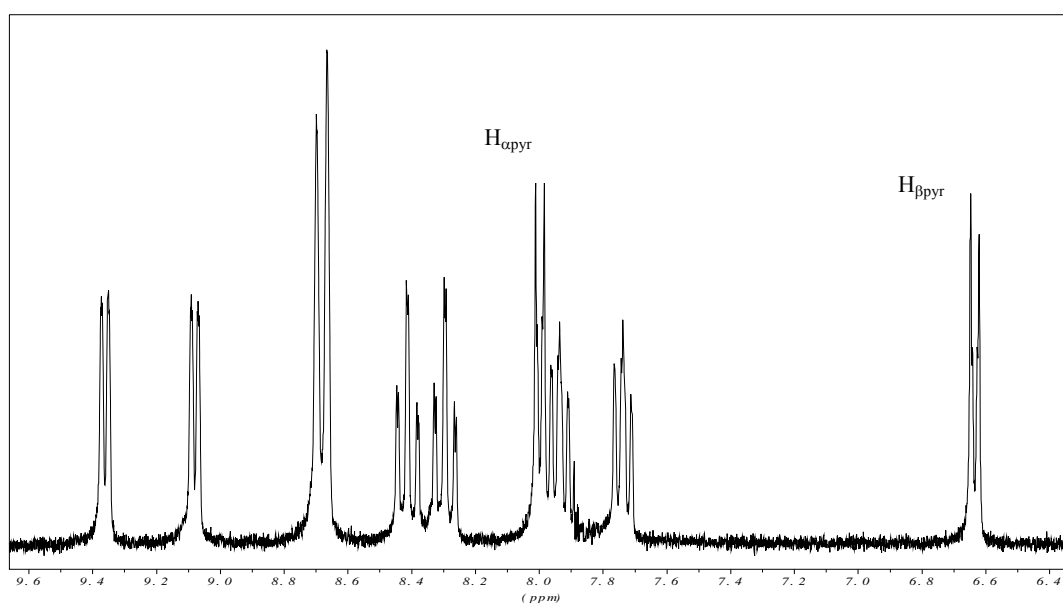


Figura 3.19.- Espectre de RMN de ^1H en acetona- d_6 del sòlid obtingut.

L'espectre IR en sòlid mostra una banda a 2092 cm^{-1} corresponent al triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$ (desplaçada aproximadament 15 cm^{-1} cap a nombres d'ona menors respecte a l'aresta) i diferents bandes corresponents als grups carbonil. L'espectre de masses (FAB(+)) mostra

3.3. Reaccions del compost $[Re(2,2'\text{-bpy})(CO)_3](OTf)$ amb arestes d'or

un sol senyal amb un valor de $m/z = 954,3$ que no es pot atribuir al pic molecular del compost desitjat ni a cap grup derivat de la fragmentació d'aquest.

Es va realitzar la mateixa reacció amb l'aresta $[PPh_4][Au(C\equiv CC_6H_4C\equiv Cpy)_2]$ i també emprant el complex de reni $[Re(4,4'\text{-t-butil-2,2'\text{-bpy}})(CO)_3](OTf)$ amb l'aresta $[PPh_4][Au(C\equiv Cpy)_2]$. Els resultats obtinguts van ser anàlegs donant lloc a un sòlid de color groc amb un espectre RMN de 1H que mostra els protons corresponents al lligand 2,2'-bpy o 4,4'-t-butil-2,2'-bpy i els del grup piridina de l'aresta amb una integració 2 : 1, la qual cosa va indicar un cop més que no s'havia obtingut el producte esperat.

Per tal d'identificar els compostos formats es van fer diferents intents d'obtenció de monocristalls aptes per a resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X. Aquest fet va ser possible en dissoldre el sòlid obtingut en la reacció de $[Re(2,2'\text{-bpy})(CO)_3](OTf)$ amb l'aresta $[PPh_4][Au(C\equiv Cpy)_2]$ en acetona i precipitar lentament mitjançant difusió de vapor d'èter. L'estructura del compost format es mostra a la Figura 3.20.

Els paràmetres de cel·la són $a = 10,3373(8) \text{ \AA}$, $b = 14,2816(17) \text{ \AA}$, $c = 16,949(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 114,060(13)^\circ$, $\beta = 92,889(11)^\circ$, $\gamma = 99,020(10)^\circ$ i $V = 2238,4(5) \text{ \AA}^3$. El grup espacial és P-1, triclínic.

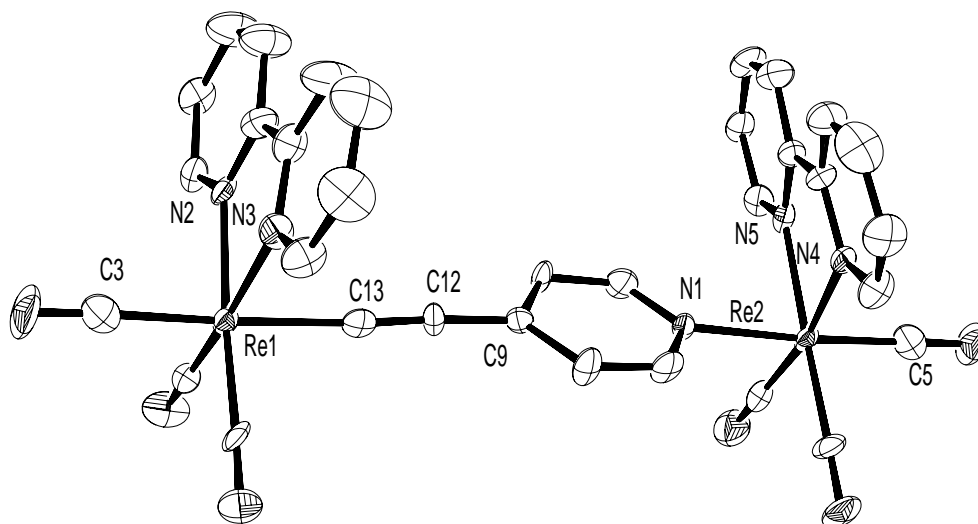


Figura 3.20.- Estructura cristal·lina del compost $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{OTf})$.

A les Taules 3.3 i 3.4, es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç per al compost $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{OTf})$.

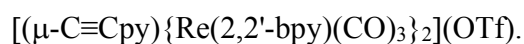
Distàncies d'enllaç (Å)	
Re(2) - N(1)	2,214(7)
Re(1) - C(13)	2,131(9)
C(12) - C(13)	1,209(12)
Re(1) - N(2)	2,175(8)
Re(1) - N(3)	2,170(8)
Re(2) - N(4)	2,177(7)
Re(2) - N(5)	2,146(7)

Taula 3.3.- Principals distàncies d'enllaç per al compost $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{OTf})$.

3.3. Reaccions del compost $[Re(2,2'\text{-bpy})(CO)_3](OTf)$ amb arestes d'or

Angles d'enllaç (°)	
Re(1) - C(12) - C(13)	175,7(8)
C(5) - Re(2) - N(1)	176,3(3)
C(13) - C(12) - C(9)	176,6(10)
C(3) - Re(1) - C(13)	175,7(3)
N(3) - Re(1) - N(2)	74,1(3)
N(5) - Re(2) - N(4)	75,1(3)

Taula 3.4.- Principals angles d'enllaç per al compost



Tal i com s'observa a la Figura 3.20, el compost format consisteix en dos grups $[Re(2,2'\text{-bpy})(CO)_3]$ units per un grup 4-etinilpiridina que actua com a lligand pont on, un àtom de reni s'uneix per l'àtom de nitrogen de la piridina i l'altre àtom de reni, per l'àtom de carboni del triple enllaç d'aquest lligand. Per a ambdós àtoms metàl·lics, les posicions de coordinació ocupades pel lligand 4-etinilpiridina tenen un grup carbonil en disposició *trans*, essent els angles C(5)-Re(2)-N(1) i C(3)-Re(1)-C(13) molt propers a 180 °.

Els angles N-Re-N són menors a 90°, la qual cosa és necessària per a la coordinació del grup bipyridina de forma bidentada a l'àtom metàl·lic, tal i com es descriu per a compostos similars a la bibliografia¹⁴⁹.

La distància C(12) - C(13), corresponent al triple enllaç, és de l'ordre a la trobada per a altres acetilens metàl·lics descrits anteriorment^{61,65,68,70,80,82-85,149}. De la mateixa manera, les distàncies Re-N(2,2'-bpy) són molt semblants a les trobades per a altres compostos anàlegs¹⁴⁹.

A la Figura 3.21, es mostra la cel·la unitat corresponent a l'estructura cristal·lina d'aquest compost:

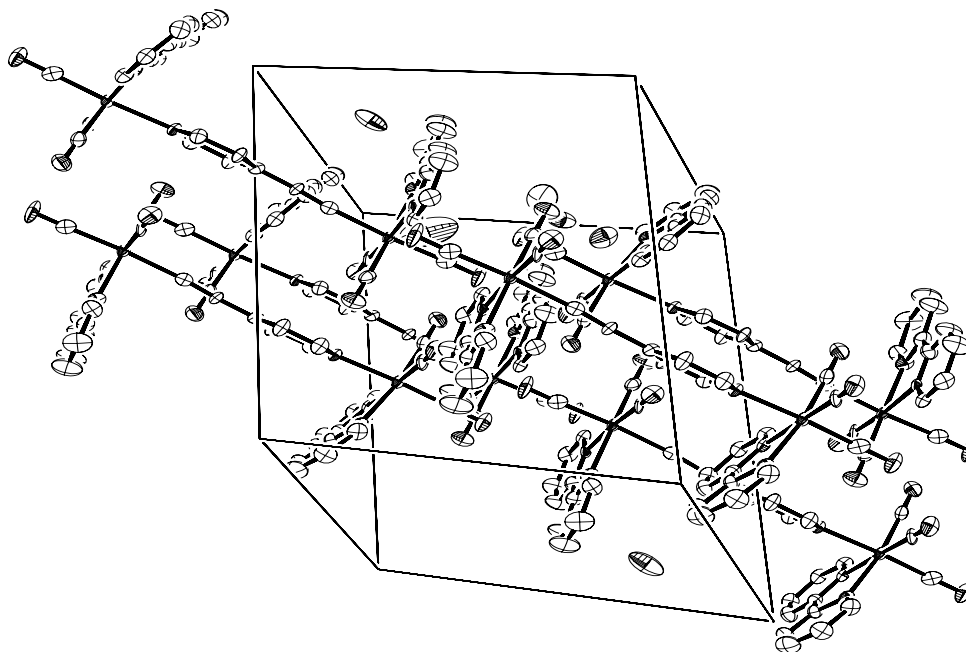
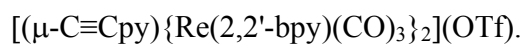


Figura 3.21.- Empaquetament cristal·lí i cel·la unitària del compost



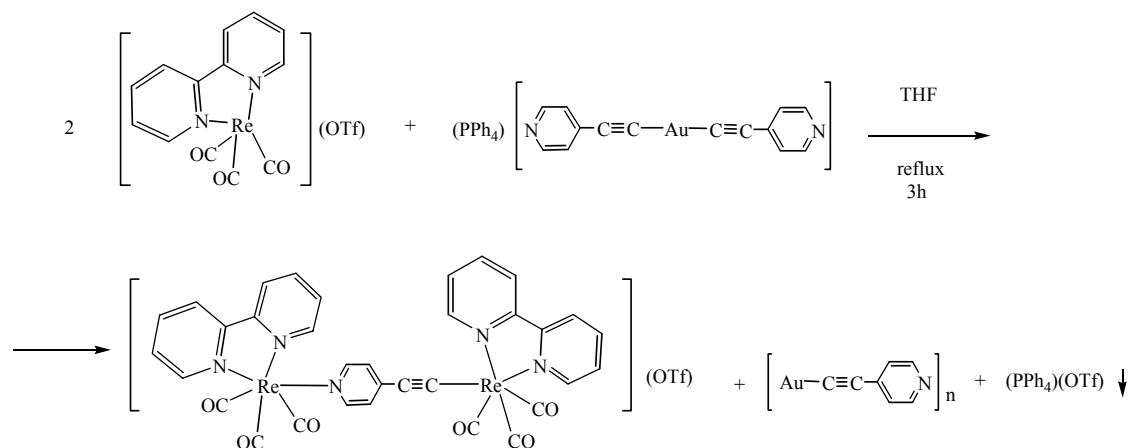
Els cations $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2]^+$ es disposen en la seva estructura tridimensional formant parelles on una de les unitats es pot interconvertir en l'altra mitjançant un centre d'inversió.

La naturalesa del producte obtingut confirma el trencament de l'aresta d'or. És clar que aquest complex s'ha format a través d'un procés de transmetal·lació en què el grup 4-etinilpiridina es transfereix des de l'àtom d'or a l'àtom de reni. Es tracta d'un procés inusual, ja que tan sols es troba descrit a la bibliografia un de similar on un grup arílic unit a un àtom d'or es transfereix a un àtom de titani o de ferro¹⁴⁸.

Cal remarcar doncs, que es descriu aquí el primer procés de transmetal·lació entre àtoms d'or i reni.

3.3. Reaccions del compost $[Re(2,2'-bpy)(CO)_3](OTf)$ amb arestes d'or

Atès que no s'havia observat en cap moment la formació d'or col·loidal en el medi de la reacció es va pensar que el procés global que podria tenir lloc podria ser el següent:



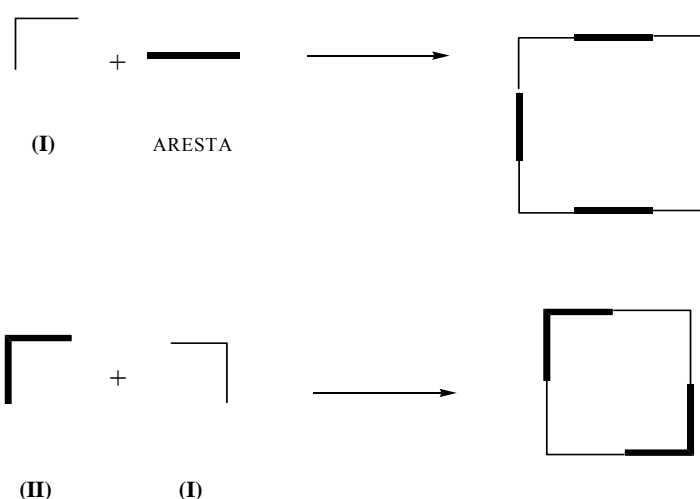
Esquema 3.10.- Reacció del compost $PPh_4[Au(C\equiv Cpy)_2]$ amb $[Re(2,2'-bpy)(CO)_3](OTf)$.

El polímer $[Au(C\equiv Cpy)]_n$ s'hauria de trobar en el sòlid filtrat inicialment, juntament amb la sal $(PPh_4)(OTf)$. Per tal de verificar aquest supòsit es va repetir la reacció, i el sòlid format es va aïllar per tal de poder-lo analitzar. El seu espectre IR mostra una banda a 2130 cm^{-1} que correspon molt aproximadament a la freqüència de vibració *stretching* obtinguda per al grup $C\equiv C$ del polímer d'or (2126 cm^{-1} , veure Part Experimental, apartat 6.15.1), i que, a més, es troba desplaçada 25 cm^{-1} respecte l'aresta d'or de partida.

Aquesta dada està d'acord amb la proposta expressada en l'Esquema 3.10.

3.4.- SÍNTESI DE CANTONADES

Tal i com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, la síntesi de metal·locicles de geometria quadrada es pot dur a terme a partir de complexos metàl·lics en què l'àtom central tingui dues posicions de coordinació situades a 90° , que anomenem cantonades. Així doncs, mitjançant la reacció d'una cantonada (que anomenarem del tipus I) i un compost lineal amb dues posicions de coordinació en posició terminal (aresta), o de dos compostos del tipus cantonada (una del tipus I i l'altra del tipus II) es poden obtenir quadrats moleculars, compostos de gran interès en el camp de la Química Supramolecular (Esquema 3.11).

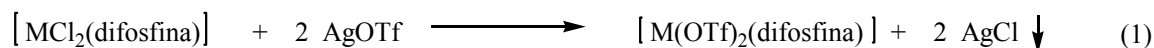


Esquema 3.11.- Síntesi de quadrats moleculars a partir de la reacció entre una cantonada i una aresta (tipus I) o entre dues cantonades (tipus I i tipus II).

Les cantonades del tipus I són compostos iònics formats per un àtom metàl·lic que té dues posicions de coordinació ocupades amb lligands làbils en posició *cis* i les altres dues estan ocupades per un lligand bidentat, com pot ser una difosfina, o dos lligands monodentats, per exemple, dues fosfines.

Els complexos de Pd(II) i Pt(II) i, en general, els formats per metalls amb una configuració d^8 són coneguts per la seva tendència a formar espècies plano-quadrades amb

angles d'aproximadament 90° al voltant del centre metàl·lic. Així doncs, amb l'objectiu de poder construir posteriorment macrocicles inorgànics, es van preparar un grup de compostos de fórmula general $[M(OTf)_2(\text{difosfina})]$ mitjançant la reacció que es mostra a l'equació (1):



1a	M = Pd, difosfina = dppp
1b	M = Pt, difosfina = dppp
2a	M = Pd, difosfina = dppf
2b	M = Pt, difosfina = dppf
3a	M = Pd, difosfina = depe
3b	M = Pt, difosfina = depe
4a	M = Pd, difosfina = dppbz

Aquesta reacció té lloc amb bons rendiments per a tots els clorocomplexos emprats, excepte en el cas que el metall és el platí i la difosfina la dppbz, en què no s'ha pogut obtenir el derivat desitjat amb els lligands triflat.

Per als derivats de la dppp i dppf, els productes resultants de la síntesi mostren la incorporació de dues molècules d'aigua en l'esfera de coordinació del metall, el que dona lloc als complexos $[M(\text{difosfina})(H_2O)_2](OTf)_2$ tal i com mostren les estructures cristal·lines resoltes per a alguns d'ells sintetitzats prèviament i descrits a la bibliografia 27,28,106.

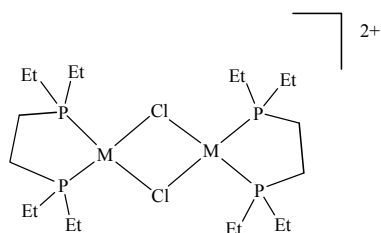
Aquests complexos s'han caracteritzat mitjançant espectroscòpia IR i RMN de 1H i $^{31}P\{^1H\}$. Per als compostos que ja es trobaven descrits a la bibliografia, les dades obtingudes coincideixen amb les descrites prèviament per altres autors¹⁰²⁻¹⁰³. Per als nous compostos sintetitzats en aquest Treball, les dades de caracterització es recullen a la Part Experimental d'aquesta Memòria.

Tal i com s'observa a l'equació (1), per a l'obtenció de les cantonades iòniques del tipus I és necessària la síntesi dels seus precursors, els clorocomplexos $[MCl_2(\text{difosfina})]$. Aquests, es poden sintetitzar segons l'equació (2):



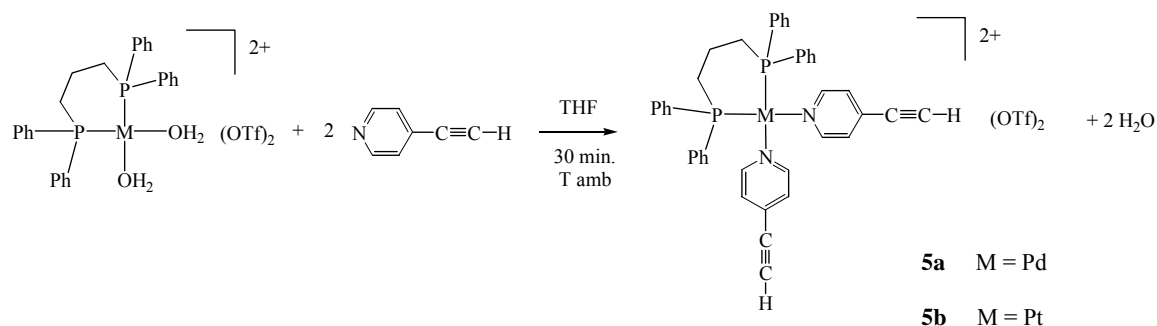
Aquest mètode es basa en la gran labilitat del lligand cicloocta-1,5-diè que facilita la unió de la difosfina amb el metall ¹⁰⁴. Segons aquest mètode, s'han preparat els derivats de pal·ladi i platí amb les difosfines dppp, dppf, depe i dppbz, dels quals, els compostos que contenen les difosfines depe i dppbz s'han descrit aquí per primera vegada.

En les reaccions on intervé la difosfina depe, és important tenir en compte dos factors: el primer, que aquesta difosfina és molt inestable a l'aire, i per tant, és necessari conservar-la sempre sota atmosfera de nitrogen; el segon, que els volums emprats s'han de mesurar de forma molt exacta ja que en el cas d'addicionar-ne tan sols un petit excés els productes resultants no són els que es tenen com a objectiu, sinó que s'obtenen els dímers:



Adicionalment, a partir dels compostos **1a** i **1b**, es van sintetitzar altres complexos de coordinació nous, de tipus cantonada, (**5a** i **5b**) que es van emprar en la síntesi de macrocicles d'or (apartat 3.5 d'aquest capítol).

5a i **5b** es van preparar mitjançant la reacció dels compostos **1a** o **1b** amb el lligand orgànic 4-etinilpiridina, emprant THF com a dissolvent. Després de mitja hora d'agitació constant, el compost orgànic va passar a formar part de l'esfera de coordinació del metall mitjançant la substitució de les dues molècules d'aigua unides a l'àtom metàl·lic. Així, la reacció que té lloc es mostra a l'Esquema 3.12:

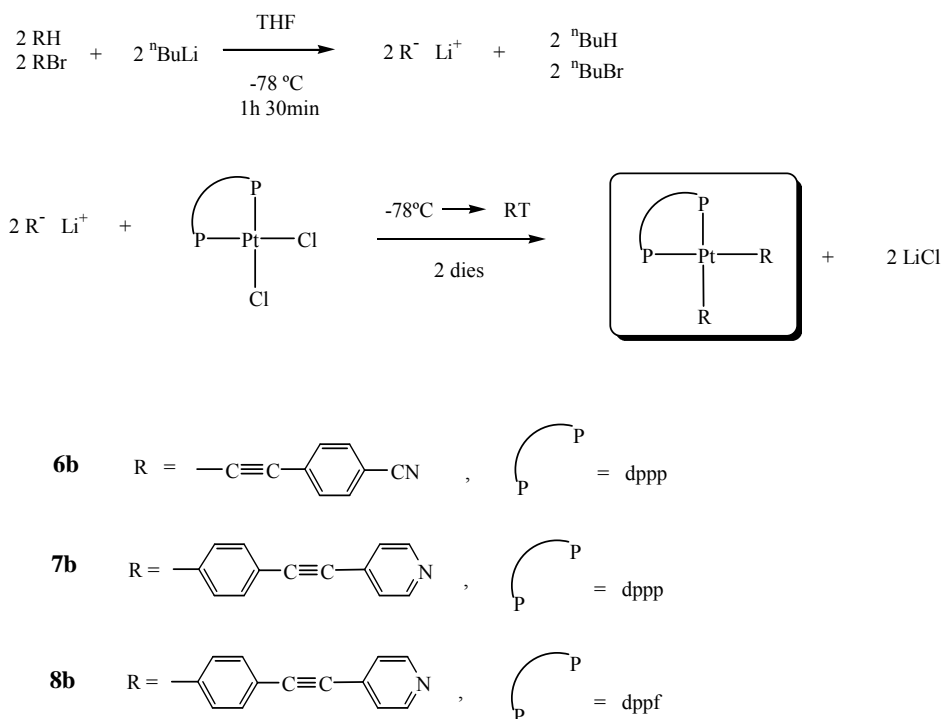


Esquema 3.12.- Reacció de formació de cantonades amb el lligand 4-etinilpiridina.

Els compostos **5a** i **5b** s'han caracteritzat mitjançant els mètodes habituals: IR, RMN de ^1H i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectrometria de masses (ES(+)) i anàlisi elementals. Els espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostren un sol senyal a 6,0 ppm per al compost de Pd, i a -16,1 ppm per al de Pt, amb una $^1\text{J}(\text{Pt-P})$ de 3064 Hz, valor característic per a un àtom de fòsfor unit a un àtom de platí que té un de nitrogen en disposició *trans*. En l'espectre de masses s'observa un sol pic amb un valor de m/z corresponent al compost desitjat, la qual cosa evidencia la seva formació.

Les cantonades del tipus II (Esquema 3.11, pàgina 116) són compostos neutres que posseeixen dos àtoms de nitrogen donadors en posició terminal i per tant, dues possibles posicions de coordinació situades entre elles a 90° .

Aquests compostos es poden obtenir mitjançant dos mètodes diferents. Un d'aquests mètodes, es mostra a l'Esquema 3.13:



Esquema 3.13.- Reacció de formació de cantonades amb enllaços Pt-C.

El pas més delicat del procés és la formació del derivat organolític del lligand orgànic. Aquesta reacció es va dur a terme emprant THF com a dissolvent i a -78°C . Quan el lligand emprat era el 4-etinilbenzotrile, la formació del derivat organolític corresponent es va produir fàcilment. Es va treballar amb una relació molar 1:3 (1 mol del compost organolític en excés) per tal de facilitar la incorporació dels dos fragments orgànics. Un cop addicionat el complex de platí, $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$, a -78°C , la solució es va mantenir en agitació constant, es va deixar que arribés a temperatura ambient i es va concentrar a sequedat. El residu resultant (de color verd clar) es va extreure amb toluè calent, per a separar el compost neutre format, i es va recristal·litzar amb CH_2Cl_2 /èter per a obtenir un sòlid de color groc clar amb un rendiment del 65 %.

En el cas del (4-bromofenil)(4-piridil)acetilè, la reacció de formació del seu derivat organolític va tenir lloc amb uns rendiments molt baixos (10-13%), segons es va posar de

manifest seguint la reacció mitjançant Cromatografia de Gasos/Masses. D'aquesta manera, es va observar que la reacció no era completa i que s'obtenia el màxim de conversió després d'una hora i mitja d'agitació constant a -78°C . Així, per tal d'optimitzar la síntesi, es va treballar amb excés de lligand orgànic, però tot i això el rendiment de la reacció va continuar essent molt baix. La reacció es va controlar per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un cop addicionat el compost de platí i, quan es va observar que el senyal corresponent al producte de partida desapareixia, la solució de reacció (que es va tornar de color vermellós) es va concentrar a sequedat i es va seguir el mateix procediment que per al compost derivat del 4-etinilbenzoni-tril. El residu resultant es va extreure amb toluè calent, i un cop evaporat el dissolvent, es va recristal·litzar amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{èter}$ per a donar un sòlid groc clar quan la difosfina és la dppp i groc-verdós quan la difosfina emprada és la dppf.

Els compostos **6-8b** s'han caracteritzat pels mètodes habituals: IR, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectrometria de masses (FAB(+)) i anàlisis elementals. Els espectres d'IR d'aquests compostos mostren les bandes de vibració corresponents al *stretching* $\text{C}\equiv\text{C}$ dels lligands units a l'àtom metàl·lic. A més, per **6b**, s'observa la desaparició del protó àcid, dada que confirma la formació del complex i a 2223 cm^{-1} , la banda de vibració *stretching* corresponent al grup $\text{C}\equiv\text{N}$. Els espectres de RMN de ^1H mostren els protons corresponents als anells de benzè. Per **7b** i **8b**, s'observen els senyals en la zona aromàtica, corresponents als protons de les piridines i per **6b**, la desaparició del protó àcid. Els espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostren un sol senyal per a cada compost (amb els corresponents satèl·lits de platí) amb un valor de $^1\text{J}(\text{Pt-P})$ entre 1700-1900 Hz en les cantonades que contenen enllaços Pt-C(aril) (**7b**: 1717 Hz i **8b**: 1948 Hz) i de 2173 Hz, per a **6b**, que té enllaços Pt-C \equiv C. Aquests valors concorden amb els descrits a la bibliografia per àtoms de fòsfor amb entorns anàlegs¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

Cal destacar que, per al compost $[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})]$ s'han pogut obtenir monocristalls aptes per a resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X, la qual es mostra a la Figura 3.22. Els paràmetres de cel·la són $a = 11,3140(12)\text{ \AA}$, $b = 25,359(3)\text{ \AA}$, $c = 9,7065(11)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 121,99(4)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$ i $V = 2362,0(5)\text{ \AA}^3$. El grup espacial és Cm, monoclínic.

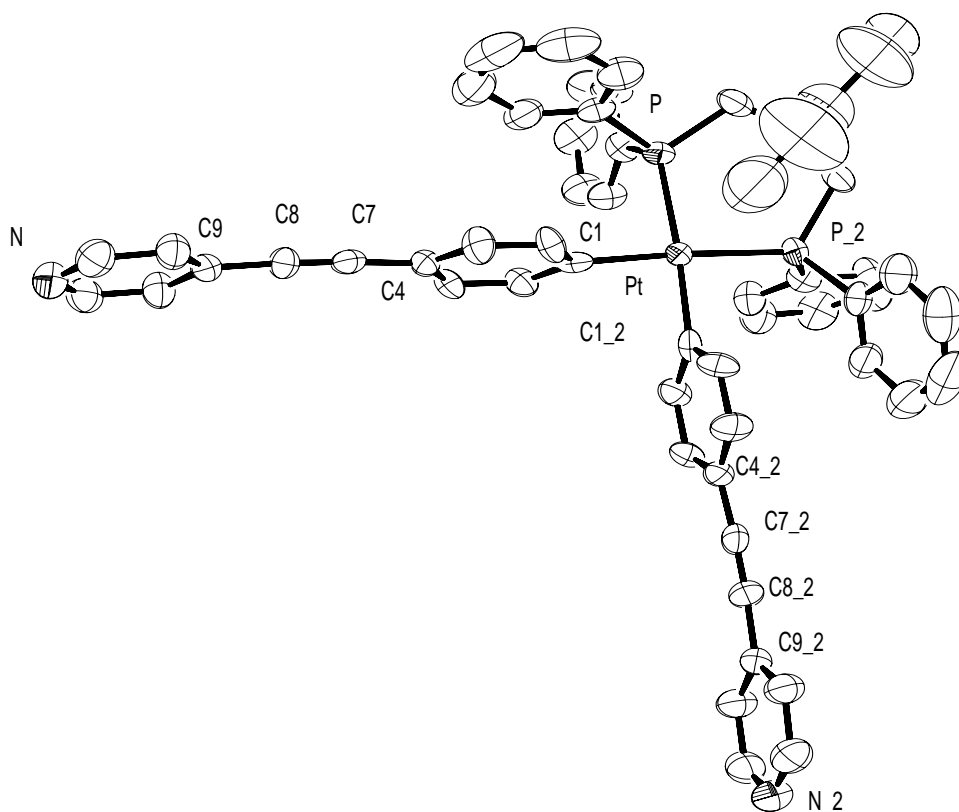


Figura 3.22.- Estructura cristal·lina del compost [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)].

A les Taules 3.5 i 3.6, es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç d'aquest compost.

Distàncies d'enllaç (Å)	
Pt - C(1)	2,042(13)
Pt - P	2,308(3)
C(7) - C(8)	1,189(9)

Taula 3.5.- Principals distàncies d'enllaç del compost

[Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)].

Angles d'enllaç (°)	
P_2 - Pt - P	93,55(18)
C(1_2) - Pt - C(1)	86,4(7)
C(1) - Pt - P_2	176,3(4)
C(7) - C(8) - C(9)	177,2(8)
C(8) - C(7) - C(4)	177,5(7)
P - Pt - C(1)	90,0(3)

Taula 3.6.- Principals angles d'enllaç del compost [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)].

Les dades obtingudes es troben dintre del rang d'altres descrites a la bibliografia per a compostos de platí on aquest àtom metàl·lic es troba unit a dos àtoms de fòsfor i dos de carboni del tipus sp^2 que formen part d'un anell de benzè¹¹⁰⁻¹¹⁵. L'angle format entre l'àtom metàl·lic i els dos lligands orgànics és de 86,4°, valor lleugerament superior al d'altres compostos descrits anteriorment (79,9 - 85,2 Å). L'angle format entre l'àtom de platí i els àtoms de fòsfor de la difosfina és de 93,5°, valor proper a l'angle *bite* de la dppp, que s'ha calculat considerant el valor mitjà de l'angle P-M-P, a partir de les estructures cristal·lines que es troben a la base de dades Cambridge CSD (91,56°)¹²⁴.

Les distàncies corresponents als triples enllaços són del mateix ordre que les trobades per a acetilens amb una estructura similar¹⁴²⁻¹⁴⁴.

A la Figura 3.23, es mostra la cel·la unitat corresponent a l'estructura cristal·lina d'aquest compost:

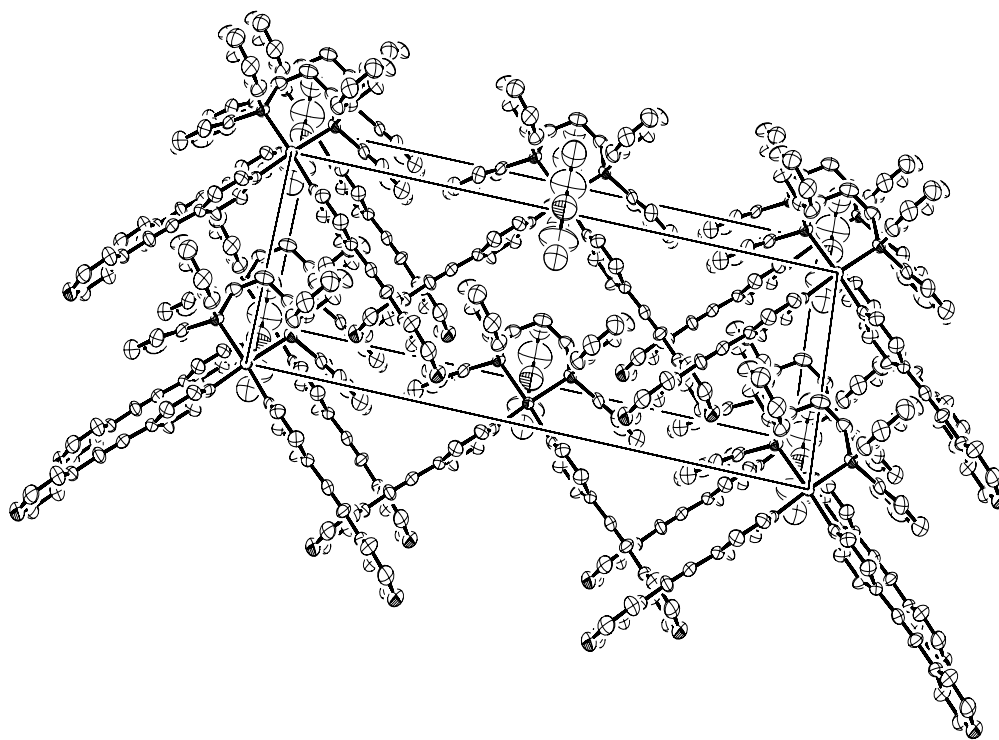


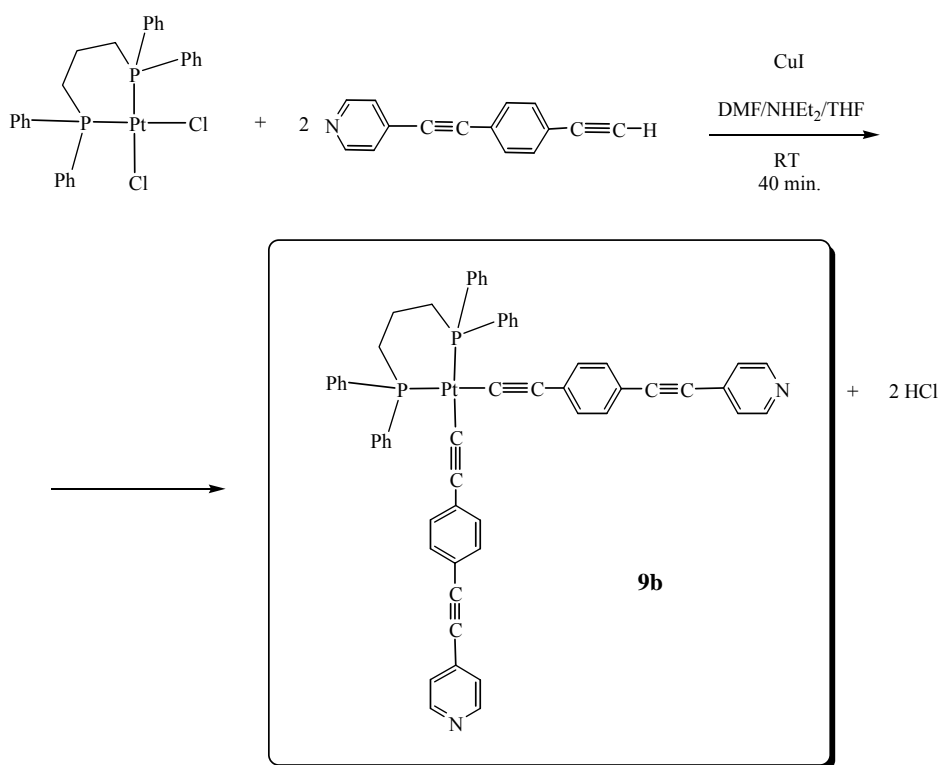
Figura 3.23.- Empaquetament cristal·lí i cel·la unitat del compost
 $[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetil})_2(\text{dppp})]$.

Tal i com s'observa, en cada vèrtex de la cel·la unitat se situa un àtom de platí d'una molècula de $[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetil})_2(\text{dppp})]$ i aproximadament en el centre de les cares bc, se situa un altre àtom de platí d'una molècula del compost. Els plans formats per un àtom de platí, els dos fòsfors de la difosfina i els dos àtoms de carboni units directament a l'àtom metàl·lic són paral·lels al pla ab de forma que les molècules s'apilen segons la direcció c. Cal dir que no hi ha precedents a la bibliografia on la disposició tridimensional de compostos amb estructures similars tingui una ordenació d'aquest tipus ¹¹⁰⁻¹¹⁵.

3.4. Síntesi de cantonades

A més, cal destacar que no s'observen interaccions entre àtoms metàl·lics de diferents unitats, ja que la distància mínima entre dos àtoms de platí és força elevada (9,71 Å).

Seguint amb la descripció de complexos tipus cantonada, és interessant destacar l'altre mètode de síntesi emprat per l'obtenció d'una nova cantonada del tipus II, **9b** (sintetitzada amb el lligand orgànic (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè), la reacció que va tenir lloc és la que es mostra a l'Esquema 3.14:



Esquema 3.14.- Reacció de formació de cantonades amb enllaços Pt-C emprant CuI com a catalitzador.

En aquesta síntesi, el compost de platí es va dissoldre inicialment en una mescla de dissolvents DMF/NHEt₂ (6ml : 2ml). A la solució resultant es va addicionar un excés del

l·ligand orgànic corresponent ((4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè) dissolt en THF (1ml) i una petita quantitat de CuI que actua com a catalitzador. La solució es va deixar en agitació constant durant 40 minuts i mitjançant un control per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es va observar que la reacció de formació del compost havia finalitzat. Així doncs, la solució es va concentrar fins a la meitat del seu volum i s'hi va addicionar aigua (10 ml) per tal de precipitar el producte desitjat.

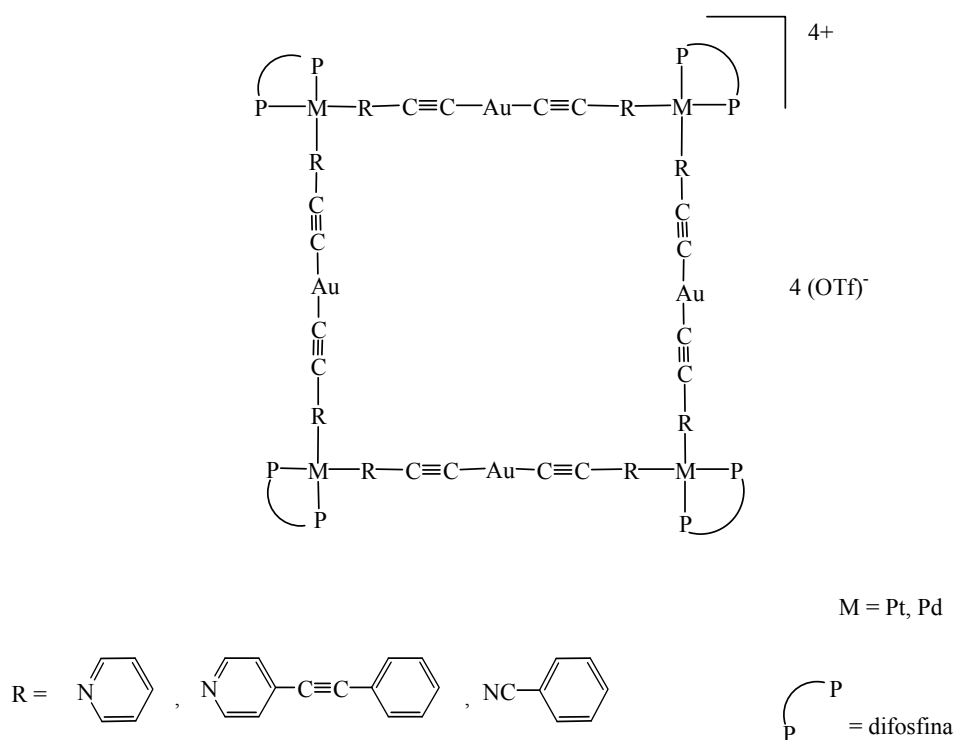
El procediment seguit, es basa en la unió del l·ligand orgànic (que conté un grup acetilè en posició terminal) a l'àtom de coure (prèvia la desprotonació del protó àcid de l'acetilè per mitjà de la NHEt_2) el que forma un enllaç Cu-C. Posteriorment es produeix una transferència d'aquest grup orgànic a l'àtom de platí mitjançant un procés de transmetal·lació. Cal dir que aquest és un procés descrit a la literatura, des de fa uns 30 anys aproximadament, en la síntesi de compostos similars amb l'objectiu de formar enllaços Pt-C sp^{116} .

9b s'ha caracteritzat pels mètodes habituals: IR, RMN de ^1H i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectrometria de masses (FAB(+)) i anàlisis elementals. L'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra un senyal amb un desplaçament a -6,8 ppm i una constant d'acoblament, $^1\text{J}(\text{Pt-P})$, de 2180 Hz, del mateix ordre a la descrita per a compostos similars ^{107,109}. A l'espectre d'IR, s'observa la desaparició del protó de l'acetilè terminal del l·ligand orgànic, i també dos senyals diferents pertanyents a les freqüències de vibració $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: a 2094 cm^{-1} , corresponent al triple enllaç unit directament a l'àtom metàl·lic, i a 2214 cm^{-1} , atribuïda al grup $\text{C}\equiv\text{C}$ que es troba entre els dos anells aromàtics.

3.5.- INTENTS DE FORMACIÓ DE QUADRATS MOLECULARS A PARTIR D'ARESTES METÀL·LIQUES

3.5.1.- OBTENCIÓ DE QUADRATS MOLECULARS A PARTIR D'ARESTES D'OR

Tal i com s'ha comentat a la introducció, les arestes d'or sintetitzades en aquest treball i descrites en la primera part d'aquest capítol han estat dissenyades amb l'objectiu de reaccionar amb compostos del tipus $[M(OTf)_2(\text{difosfina})]$ ($M = Pd, Pt$) per a construir polígons moleculars. La disposició d'un grup donador (piridina) a cada extrem de l'aresta metàl·lica és l'adequada per a coordinar-se amb dos àtoms metàl·lics i obtenir noves estructures supramoleculares mitjançant el procés d'autoensamblatge. Així, el compost resultant de la reacció seria el que es mostra a l'esquema 3.15:



Esquema 3.15.- Disseny de síntesi de quadrats moleculars a partir de les arestes metàl·liques sintetitzades en aquest Treball.

Els compostos que es pretenien sintetitzar en aquest treball són d'especial interès per ser els primers que estarien constituïts per una aresta organometàl·lica d'or. Altres quadrats moleculars constituïts per dos àtoms metàl·lics diferents s'han descrit recentment. Aquests metalls es troben un en el centre de l'aresta, com pot ser un àtom de ferro, pal·ladi o platí i un altre metall, com un àtom de reni, pal·ladi o platí^{14f,26,120-122} en la cantonada.

Els primers estudis es van realitzar amb l'aresta [PPh₄][Au(4-etinilbenzoni-tril)₂] i amb les cantonades [M(dppp)(H₂O)₂](OTf)₂ (M = Pt, Pd). Les reaccions es van assajar amb CH₂Cl₂ o CH₃NO₂ com a dissolvent i a temperatura ambient. Després d'una hora en agitació constant, es va fer un control de la solució de la reacció mitjançant RMN de ³¹P{¹H} i es va observar un senyal a 22 ppm, que correspon al contraió de l'aresta, PPh₄⁺. A més, es va formar un precipitat en el medi de la reacció que podria contenir el producte desitjat. Així doncs, es va procedir a filtrar i assecar el sòlid per tal de caracteritzar-lo, però es va obtenir un compost pràcticament insoluble en tots els dissolvents orgànics emprats: cloroform, acetona, diclorometà, acetonitril, dimetilsulfòxid, nitrometà, la qual cosa indicava que probablement es tractava d'un polímer.

Els mateixos resultats es van obtenir en fer la reacció, emprant l'aresta [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂]. Tot i això, en intentar dissoldre una mínima quantitat del producte precipitat en la reacció en CH₂Cl₂ i posterior precipitació lenta amb èter, es van obtenir uns monocristalls, dels quals es va resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X, per tal d'identificar el compost.

L'anàlisi dels cristalls analitzats mostra que el compost obtingut no és l'esperat, sinó que correspon al dímer [Pd₂Cl₂(dppp)₂](OTf) (Figura 3.24). El grup espacial d'aquest compost és P-1, Triclínic i els paràmetres de cel·la són a = 13.4980(10) Å, b = 14.7430(10) Å, c = 19.2150(10) Å, α = 96.14°, β = 104.49°, γ = 116.96° i V = 3190.6(4) Å³.

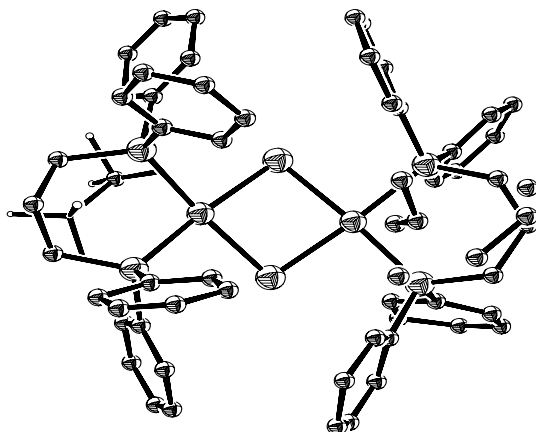


Figura 3.24.- Estructura cristal·lina del dímer $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})$.

L'estructura cristal·lina d'aquest compost ja es troba descrita a la bibliografia, tot i que amb un grup sulfat actuant com a contraió ¹²³.

D'acord amb els resultats obtinguts, es va pensar que l'àtom d'or(I) podria afectar la reactivitat de les arestes i induir-les a la formació d'altres compostos diferents als quadrats moleculars. Per això, es va emprar posteriorment una aresta més llarga, de manera que l'àtom d'or(I), en quedar més allunyat, disminuís la seva influència sobre els àtoms de nitrogen de les piridines. L'aresta emprada va ser la $[\text{PPh}_4][\text{Au}((4\text{-etinilfenil})(4\text{-piridil)acetilè})_2]$, la qual es va fer reaccionar amb els complexos $[\text{M}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$).

Malauradament, però, els resultats obtinguts van ser els mateixos, amb la formació de nou d'un sòlid insoluble que no es va poder caracteritzar.

En tots els casos, els espectres d'IR del precipitat format van mostrar bandes a 2115 cm^{-1} , corresponents als triples enllaços $\text{C}\equiv\text{C}$. En concentrar a sequedat la solució de la reacció i enregistrar un espectre d'IR del residu resultant, s'hi van observar bandes

corresponents al contraió de l'aresta (PPh_4^+), al contraió de la cantonada (OTf^-) i novament, a triples enllaços $\text{C}\equiv\text{C}$. Aquest resultat i el fet que l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solució de reacció mostrava tan sols un senyal a 22 ppm corresponent a la PPh_4^+ i cap senyal de la difosfina emprada, van indicar que tant la cantonada de pal·ladi/platí com la 4-etinilpiridina es trobaven en el sòlid i que en la solució de la reacció només van quedar restes del lligand acetilè.

Per tal de minimitzar les interaccions entre els dos reactius, es va provar de fer la reacció en condicions d'alta dilució emprant CH_2Cl_2 o CH_3NO_2 com a dissolvent. Malgrat aquesta variació, el resultat obtingut va ser el mateix.

Per tal de millorar l'estratègia sintètica, es va procedir a fer la reacció de l'aresta $[\text{PPh}_4][\text{Au}(4\text{-piridilacetilè})_2]$ amb una cantonada més soluble com és la $[\text{M}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$).

En aquestes condicions, el resultat va ser diferent. En emprar $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ i passada mitja hora d'agitació constant, la solució de reacció va prendre un color groc clar. En enregistrar l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solució de reacció, es van observar dos senyals, acoblats entre ells, que van mostrar que el producte de la reacció no era un compost simètric, com seria el quadrat molecular que es pretenia sintetitzar.

Per tal d'identificar el producte obtingut, es va procedir a concentrar a sequedat la solució de reacció i dissoldre el producte en acetona. Mitjançant un procés de difusió amb vapor d'èter, es van obtenir cristalls que malauradament no van ésser aptes per a la resolució de l'estructura cristal·lina del complex ja que, o perdien dissolvent amb gran facilitat o, en altres ocasions, no reflectien la llum del difractòmetre. En el procés de formació d'aquests cristalls es va observar la precipitació d'or metàl·lic en forma col·loïdal, fet que va fer pensar que el compost que cristal·litzava probablement no contenia or.

L'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dels cristalls obtinguts es mostra a la Figura 3.25.

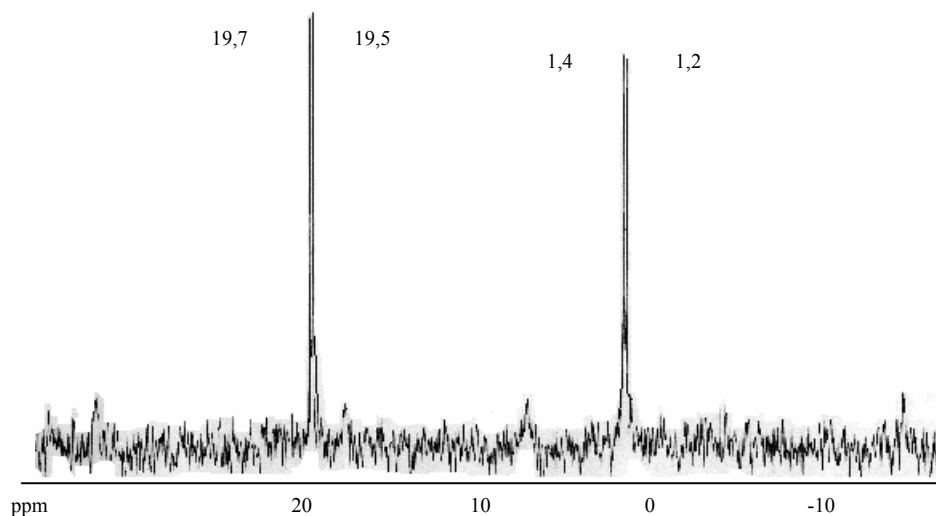


Figura 3.25.- Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del producte de la reacció de $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ amb $[\text{PPh}_4][\text{Au}(4\text{-piridilacetilè})_2]$.

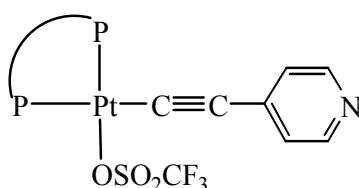
Els desplaçaments observats són 19,6 ppm (amb una $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 2554$ Hz) i 1,3 ppm ($^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3305$ Hz, $^2\text{J}(\text{P-P}) = 16$ Hz).

L'espectre de RMN de ^1H mostra dos senyals corresponents als protons aromàtics de la piridina de l'aresta i els senyals corresponents als grups fenil i als quatre Cp diferents de la difosfina dppf en aquest entorn. Els valors de la integració són iguals per als protons H_α i H_β de la piridina i per als dos tipus diferents de protons dels grups Cp, fet que suggereix que el compost format tan sols té un grup piridina.

L'espectre IR dels cristalls mostra una banda a 2123 cm^{-1} que correspon al triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$ unit directament a un àtom metàl·lic, ja que es troba desplaçat aproximadament 25 cm^{-1} cap a nombres d'ona més grans respecte al lligand 4-etinilpiridina lliure. Aquest fet suggereix que s'ha produït la unió del lligand 4-etinilpiridina amb l'àtom de platí a través d'un procés de transmetal·lació d'aquest grup orgànic des de l'àtom d'or al de platí. A més, l'espectre IR mostra les bandes corresponents a l'anió triflat que pot actuar tant com a lligand com a contraió.

L'espectre de masses (FAB(+)) d'aquest compost va donar lloc a un senyal amb relació m/z de 851, que correspon al fragment $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{dppf})]^+$.

Per tant, aquestes dades apunten cap a la formació d'un producte constituït per un sol àtom de platí, unit a la difosfina dppf, i que té les seves altres dues posicions de coordinació ocupades per dos lligands diferents. Un d'aquests lligands pot ésser la 4-etinilpiridina i l'altre, ha de ser un grup que no tingui protons, ja que no s'observa cap senyal no identificable en l'espectre de RMN de ^1H . Així doncs, suggerim la formació del següent compost com a resultat d'aquesta síntesi:



La reacció anàloga emprant $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ dona lloc al mateix resultat, d'acord amb l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que mostra dos doblets a 31,5 i 25,9 ppm.

Els intents infructuosos descrits fins ara, ens animaren a provar un mètode alternatiu basat en l'aprofitament del caràcter àcid dels protons terminals de les cantonades $[\text{M}(\text{dppp})(\text{pyC}\equiv\text{CH})](\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}$, **5a** i $\text{M} = \text{Pt}$, **5b**), descrites en l'apartat 3.4 d'aquest capítol. Aquesta estratègia s'inspirava en la formació de quadrats moleculars a partir d'una cantonada que conté un acetilè terminal i una altra cantonada amb lligands de coordinació amb característiques bàsiques, publicada recentment a la bibliografia ¹⁰⁹.

Així doncs, es van fer reaccionar aquests complexos (**5a** o **5b**) amb $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{acac})_2]$, pensant en la possibilitat de reacció del lligand acetilacetona amb el protó terminal dels compostos que actuen com a cantonada, segons el mètode acac, descrit anteriorment. Aquesta reacció donaria lloc a la unió de l'àtom d'or(I) amb el grup acetilur corresponent a la cantonada i conseqüentment, a l'obtenció del quadrat dissenyat (Esquema 3.15, pàgina 130). La reacció de **5b** amb $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{acac})_2]$ es va dur a terme en CH_2Cl_2 com a dissolvent i, després de mitja hora d'agitació constant, es va enregistrar un espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ on es va observar un senyal amb un desplaçament a -10,2 ppm i una constant d'acoblament $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})$ de 3502 Hz, valor força superior al trobat per a compostos que formen quadrats moleculars. També es va observar la precipitació d'or col·loïdal en el

medi de la reacció i, per tant, la descomposició o del reactiu de partida o del producte final de la reacció. A causa d'aquests fets, tot feia pensar en la possible formació del complex $[\text{Pt}(\text{acac})(\text{dppp})](\text{OTf})$ com a resultat de la reacció assajada, la qual cosa es va confirmar en obtenir un producte idèntic en fer reaccionar **5b** amb $\text{Tl}(\text{acac})$.

Per tal d'entendre tots aquests processos, és important assenyalar que es troben descrits a la bibliografia¹¹⁸ acetilens d'or(I) que canvien enllaços $\text{Au-C}\equiv\text{C}$ per enllaços Au-PR_3 en fer-los reaccionar amb una fosfina. La gran afinitat de l'àtom d'or per l'àtom de fòsfor va fer pensar que el problema que tenia lloc en les reaccions assajades, podia ser la interacció de l'àtom d'or(I) amb la difosfina unida directament a l'àtom de platí o pal·ladi. Per tal d'evitar aquest risc, es va plantejar la reacció d'obtenció de quadrats, emprant una cantonada que, en lloc d'una difosfina, contingués el grup etilendiamina, com és la $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$.

Malauradament, la reacció del compost $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ amb l'aresta $[\text{PPh}_4][\text{Au}(4\text{-piridilacetilè})_2]$ en condicions d'alta dilució va donar lloc a la precipitació d'un sòlid insoluble en el medi de la reacció que, de la mateixa manera que en les reaccions amb els compostos anàlegs amb difosfines, no es va dissoldre en cap dissolvent orgànic i va impedir la seva caracterització.

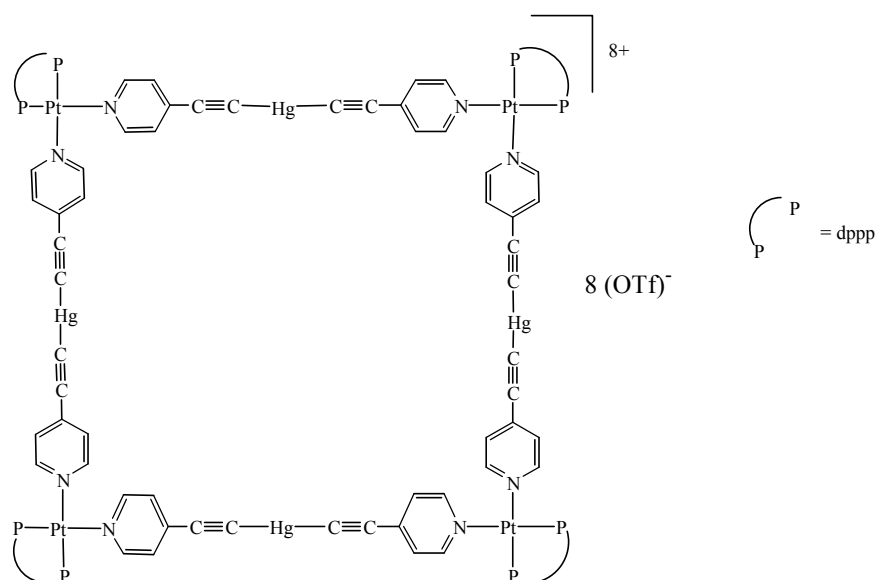
A partir dels resultats obtinguts en aquestes reaccions, es pot dir que les arestes organometàl·liques d'or(I) que s'han emprat no han donat lloc a compostos macrocíclics discrets, i sí a oligòmers o polímers insolubles que no s'han pogut caracteritzar. Cal destacar, però, que en el cas de les reaccions amb les cantonades que contenen la *dppf*, es produeix la transferència del grup orgànic unit a l'àtom d'or cap a l'àtom de platí, procés fins ara desconegut en la química d'aquests metalls.

3.5.2.- OBTENCIÓ DE QUADRATS MOLECULARS A PARTIR D'ARESTES DE MERCURI

Es va assajar la reacció del complex $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ amb l'aresta de mercuri $[\text{Hg}(4\text{-piridilacetilè})_2]$. Aquest compost, tal i com s'ha comentat anteriorment (p.

94), forma en estat sòlid una estructura en forma de zig-zag on les diferents molècules es troben unides entre elles mitjançant enllaços Hg-N, és a dir, amb l'àtom de Hg amb coordinació tres. Per això, aquest compost un cop precipitat, requereix un dissolvent orgànic més coordinant per tal de poder redissoldre'l.

La reacció es va dur a terme emprant DMF com a dissolvent i a temperatura ambient. Després de mantenir la reacció una hora en agitació constant, es va fer un control de la solució de reacció mitjançant RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ i es va observar la formació d'un compost que tenia un sol tipus d'àtoms de fòsfor a la seva estructura amb un desplaçament a $-13,7$ ppm i una $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3033$ Hz. Aquests valors estan d'acord amb la formació d'enllaços Pt-N a causa del desplaçament del senyal observat cap a camps més alts, respecte al reactiu de platí de partida, i al valor de la constant d'acoblament, de l'ordre de compostos similars descrits a la bibliografia ³². Per tant, es pot proposar que el quadrat molecular es va formar com segueix:



Tot i això, l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra també un senyal a $-10,8$ ppm corresponent a producte de partida, i un altre senyal de petita intensitat a $-5,2$ ppm (s) que es pot atribuir a un subproducte de la reacció (Figura 3.26).

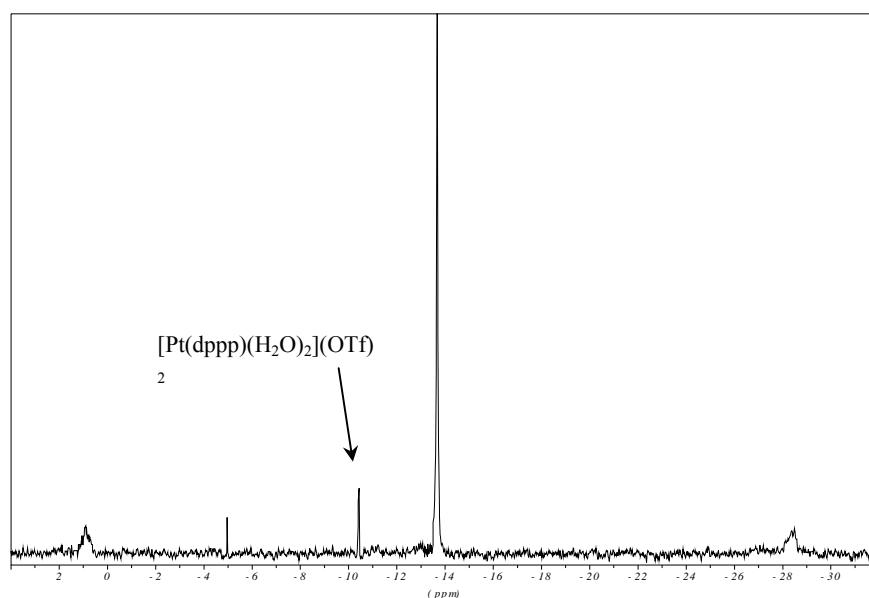


Figura 3.26.- Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del producte de la reacció de $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ amb $[\text{Hg}(4\text{-piridilacetilè})_2]$.

Així doncs, la solució es va mantenir en agitació constant per tal d'observar si el senyal corresponent al producte de partida acabaria desapareixent; sorprenentment, el resultat va ser un augment del senyal atribuït al subproducte de la reacció.

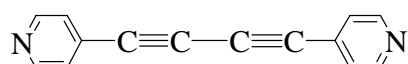
En intentar precipitar el producte majoritari (quadrat molecular de mercuri), tan sols es va obtenir un oli groc, que en dissoldre'l en acetona- d_6 i enregistrar l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, es va observar la formació d'un nou producte, possiblement resultat de la descomposició del producte obtingut a la reacció, que té dos àtoms de fòsfor no equivalents.

Es va procedir a repetir l'experiència reduint el temps de reacció per tal d'intentar evitar la formació del subproducte, però sense un resultat positiu.

Així doncs, en aquest cas, el resultat obtingut és més esperançador ja que les dades espectroscòpiques avalen la formació del quadrat molecular, si bé acompanyat d'altres productes que l'impurifiquen.

3.6.- SÍNTESI DE POLÍGONS MOLECULARS AMB L'ARESTA $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$

Tal i com s'ha comentat en l'apartat 3.5 d'aquest capítol, un dels objectius d'aquest Treball ha estat la síntesi de quadrats moleculars a partir de les arestes metàl·liques d'or(I) i mercuri(II). Dels resultats negatius ja discutits, sorgeixen immediatament diverses preguntes: quina és la responsabilitat de l'àtom d'or en tots aquests processos? La presència de l'àtom metàl·lic és, en definitiva, la causant de la impossibilitat d'obtenir polígons moleculars? Podríem obtenir quadrats moleculars amb arestes idèntiques a les que hem emprat, però sense la presència de l'àtom d'or? Per tal de respondre aquestes qüestions, es van dissenyar una sèrie de reaccions amb cantonades de pal·ladi i platí i l'aresta orgànica 1,4-bis(4-piridil)butadií, és a dir, les arestes emprades fins ara, **1A** i **1B**, però amb l'absència dels àtoms metàl·lics:



S'ha descrit recentment a la bibliografia la reacció d'aquesta aresta amb el compost $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ que ha donat lloc a l'obtenció del corresponent macrocicle quadrat ^{14e}. Aquest fet augurava resultats positius per a les reaccions que vam projectar dur a terme.

La reacció es va fer emprant CH_2Cl_2 com a dissolvent i a temperatura ambient i les primeres cantonades emprades van ser **1a** i **1b**, que contenen la difosfina dppp.

Es va fer un control de la solució de la reacció mitjançant RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ després de dues hores d'agitació constant. Contràriament al que s'esperava, es van observar dos senyals d'intensitat semblant amb desplaçaments molt propers, tant amb la reacció amb el compost de pal·ladi com amb el de platí (Figures 3.27 i 3.28).

3.6. Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$

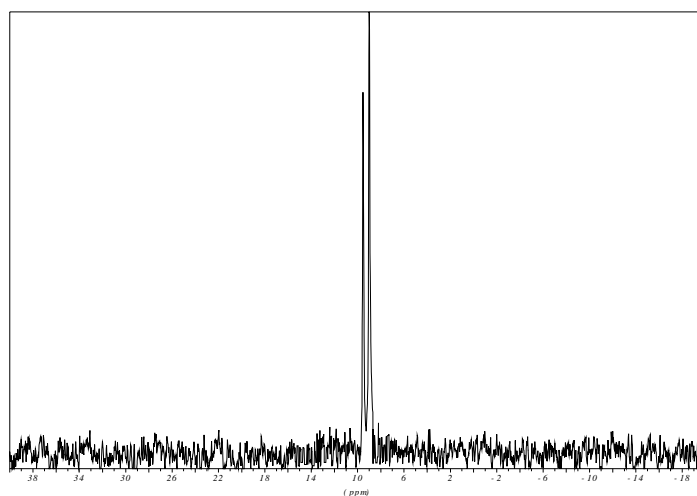


Figura 3.27.- Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solució de la reacció d'**1a** i l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$.

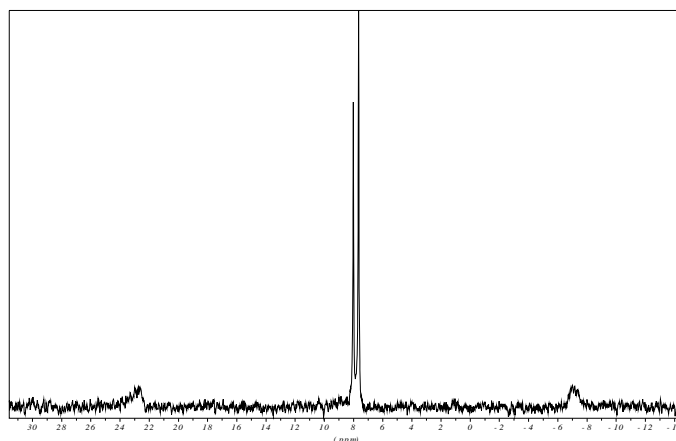


Figura 3.28.- Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solució de la reacció d'**1b** i l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$.

En funció de l'espectre enregistrat, es va pensar que molt probablement es formaven dues espècies macrocícliques simètriques. Davant d'aquests resultats, i donat que es troben descrites recentment a la literatura reaccions d'autoensamblatge que donen lloc a la formació simultània d'espècies triangulars en equilibri amb les corresponents quadrades²⁴,

es va pensar que els dos senyals eren atribuïbles a un triangle i a un quadrat moleculars, fet que es va confirmar per espectrometria de masses³².

L'estudi d'aquests processos ha estat de gran actualitat en els darrers anys, atès l'interès en conèixer el mecanisme d'autoensamblatge que dóna lloc a la formació d'una o altra espècie o a un equilibri entre totes dues.

El procés d'autoensamblatge està controlat termodinàmicament²⁵. Així, es pot afirmar que els compostos que formen quadrats moleculars es troben menys tensionats i per tant, són més estables en termes d'entalpia. D'altra banda, cal dir que l'entropia afavoreix la formació d'espècies triangulars, de les quals s'han descrit un nombre menor fins a l'actualitat^{13c,13d,24a,126-132} i que se solen obtenir a partir de compostos orgànics més llargs i flexibles que actuen com a arestes^{26, 14d}.

S'observa que les dues espècies coexisteixen en solució i que, a concentracions elevades, l'equilibri es desplaça cap a la formació de l'espècie quadrada, d'acord amb la llei de Le Châtelier.

Així doncs, es pot dir que l'equilibri observat en diferents exemples evidencia que tots dos productes es troben propers en energia. Per tant, la natura de les cantonades i de les arestes determinarà la formació de l'espècie quadrada o la triangular. La formació d'aquestes espècies es troba també influenciada en molts casos per la presència de molècules apropiades que puguin actuar com a hostes (*guests*)^{14a}.

Els resultats publicats fins ara, però, no permeten conèixer clarament els factors que determinen la naturalesa final (quadrat o triangle) del producte. A més, hi ha moltes publicacions que aparentment mostren fets contradictoris, alguns dels quals queden recollits a continuació:

a) en fer reaccionar $[Pd(NO_3)(en)]$ i 4,4'-bipiridina en una relació 1:1 s'observa la formació d'un quadrat molecular, mentre que en emprar lligands més llargs del tipus py-X-py (py = 4-piridil; X = CH=CH, C≡C, C≡C-C≡C, *p*-C₆H₄) s'obté una mescla dels dos polígons moleculars^{24a} en equilibri;

b) en substituir el grup etilendiamina unit a l'àtom de pal·ladi pel lligand 2,2'-bipiridina, més voluminós, i fer-lo reaccionar amb el compost 4,4'-bipiridina, s'obté un equilibri entre les dues espècies: quadrat i triangle^{24a};

c) de la reacció de *cis*-Pt(PMe₃)₂ i el lligand bidentat pirazina, s'obté una supramolècula triangular com a única espècie¹³³, al contrari del que es podria preveure degut a la poca flexibilitat de l'aresta;

d) els compostos formats a partir de la reacció entre *cis*-Pt(dppp) i lligands bidentats amb dos àtoms de nitrogen en posició terminal, poden ser tant macromolècules quadrades^{24d,24e}, com un equilibri entre l'espècie quadrada i la triangular²⁸, segons el lligand que actua com a aresta en la reacció;

e) la reacció de la cantonada *cis*-Pt(dppf) amb el lligand 2,7-diazapirè dona lloc a l'obtenció únicament de l'espècie quadrada²⁷, mentre que la reacció del mateix compost amb 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè dona lloc a un equilibri entre les dues espècies supramoleculares²⁸.

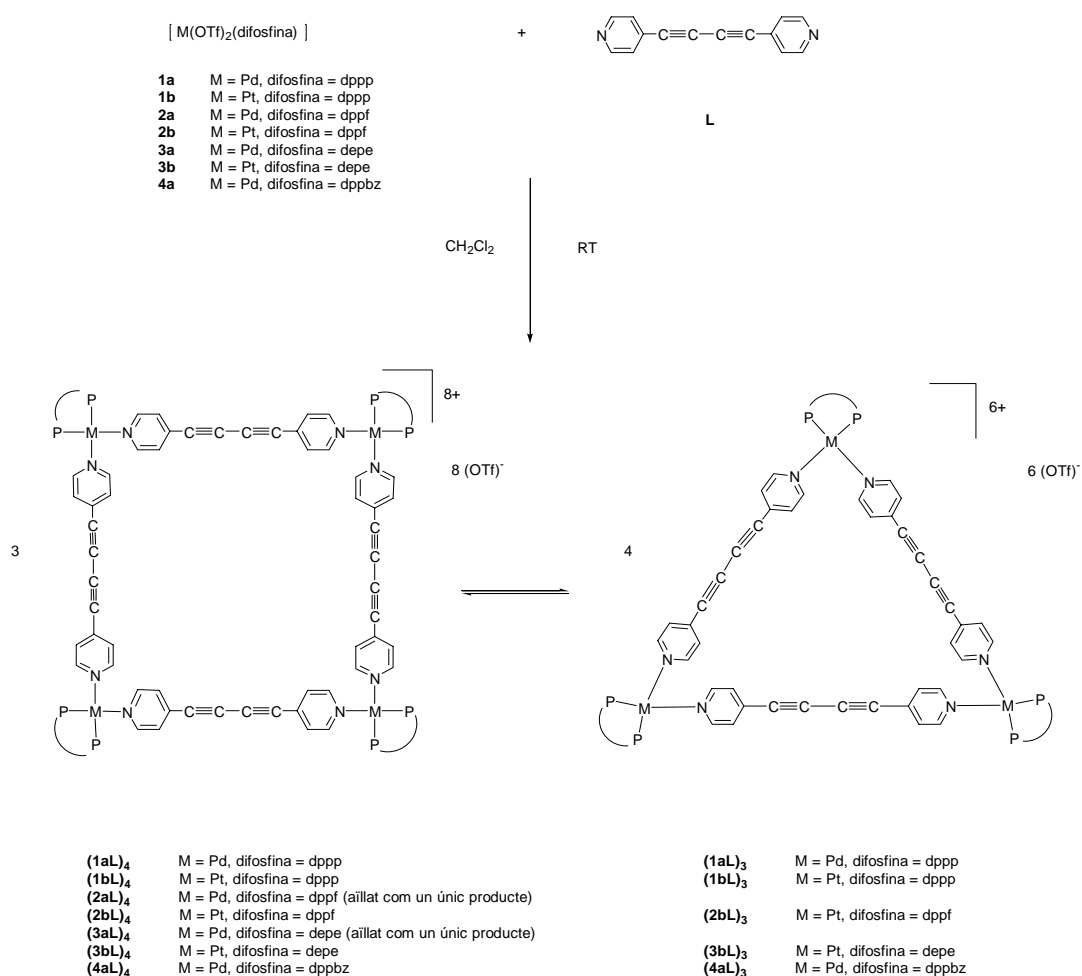
A causa dels resultats obtinguts en la reacció de **1a/1b** amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$, i tenint en compte la complexitat dels resultats descrits a la bibliografia, es va pensar en estudiar com podria influir l'angle *bite* de la difosfina unida a l'àtom metàl·lic del compost, en la composició final de la reacció entre una cantonada i una aresta de tipus orgànic. Calia esperar que una difosfina amb un angle *bite* major de 90° afavorís la formació d'espècies triangulars ja que es facilitaria la formació d'angles N-M-N menors a 90°, mentre que, quan la difosfina tingués un angle *bite* igual o menor a 90°, les espècies quadrades fossin les majoritàries.

Amb aquest objectiu, es va estudiar la reacció dels compostos tipus *cis*-M(II)(difosfina) (M = Pd, Pt; difosfina = dppp, dppf, depe, dppbz) amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$.

Com ja s'ha indicat, les difosfines dppp i dppf han estat emprades anteriorment en la síntesi de polígons moleculars^{27, 29-31}. D'altra banda, la depe s'ha utilitzat per primer cop en aquests estudis³² i d'altres duts a terme de forma paral·lela en el nostre grup de recerca²⁸.

Per últim, és important destacar que no hi ha compostos descrits a la bibliografia on s'utilitzi la dppbz per a l'obtenció de supramolècules macrocícliques. Cal recordar que la cantonada formada per Pt i dppbz no ha pogut ser sintetitzada, per la qual cosa no ha estat possible estudiar la reacció d'autoensamblatge amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$.

De forma general, es mostren a l'Esquema 3.16 les reaccions que s'han estudiat i els resultats obtinguts:



Esquema 3.16.- Formació de polígons moleculars amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$ mitjançant reaccions d'autoensamblatge.

La síntesi d'aquests productes va tenir lloc mitjançant la reacció del compost $[M(OTf)_2(\text{difosfina})]$ amb l'aresta orgànica **L** amb una relació estequiomètrica 1:1 i emprant CH_2Cl_2 com a dissolvent. Excepte en el cas que la difosfina és la dppf, en tots els altres es va observar la precipitació del polígon o polígons moleculars obtinguts en el medi de la reacció després de mantenir-la en agitació constant dues hores aproximadament. Tot i això, la posterior addició d'èter va afavorir la completa precipitació dels compostos desitjats. Així doncs, novament els productes amb dppf són els més solubles i pel seu aïllament és necessària l'addició d'èter.

En tots els casos, es va realitzar un control de la reacció mitjançant RMN de $^{31}P\{^1H\}$, que va mostrar que després de dues hores d'agitació constant, desapareixia el senyal corresponent al producte de partida (**1-4a**, **1-3b**).

Els compostos obtinguts s'han caracteritzat mitjançant els mètodes habituals: RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ i $^{195}Pt\{^1H\}$ (per als compostos que contenen platí), IR, espectrometria de masses (FAB o ES), anàlisi elementals i voltametria cíclica (per als compostos que contenen dppf). Aquestes tècniques, especialment la RMN i l'espectrometria de masses, han estat decisives per a identificar l'espècie o espècies formades en la reacció.

Encara que s'han pogut obtenir monocristalls de $(\mathbf{1aL})_3/(\mathbf{1aL})_4$ en difondre vapor d'èter en una solució de les mescles en nitrometà, malauradament, els cristalls no han estat prou estables per a poder determinar la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X. Així, el monocristall analitzat difractava dèbilment, de manera que tan sols es van poder observar 700 reflexions de 18000 mesures, la qual cosa no va ser suficient per tal d'assegurar el grup espacial del compost ni les posicions dels àtoms metàl·lics¹³⁴.

3.6.1.- ESTUDI DE L'EQUILIBRI TRIANGLE/QUADRAT.

Tal i com s'ha comentat, les reaccions estudiades van donar lloc a un equilibri reversible entre dues espècies macrocícliques, i per tal d'assignar els senyals corresponents a cadascuna de les espècies, es va realitzar un estudi de les reaccions a diferents concentracions i temperatures. Així, d'acord amb la llei de Le Châtelier, en augmentar la

concentració del metall en la solució, el senyal corresponent a l'espècie quadrada augmentaria, el que representa un signe d'assignació del compost corresponent.

Estudi de l'efecte de la concentració:

Les reaccions estudiades es van dur a terme de forma sistemàtica a tres concentracions diferents (1, 10 i 100 mM) i es van controlar mitjançant RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ per tal d'observar l'efecte de la variació de la concentració del metall en la solució. Les concentracions es van calcular en funció del complex metàl·lic emprat com a reactiu (**1-4a**, **1-3b**).

Per tal de clarificar els resultats obtinguts, a continuació dels experiments fets amb cada difosfina, es presenta en forma de taula la relació molar entre els dos polígons moleculars que es troben en equilibri obtinguda a partir del valor de la integració de cada senyal en l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Els primers compostos estudiats contenen el lligand dppp. Pel fet que l'angle *bite* d'aquesta difosfina és de $91,08^\circ$ ¹²⁴ (pràcticament angle recte), els complexos **1a** i **1b** eren clars candidats a l'obtenció de quadrats moleculars.

En fer reaccionar $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{dppp})]$ (**1a**) amb **L** en CH_2Cl_2 amb una concentració 1 mM del metall en la solució, es va observar la formació d'un sol compost, dins dels límits de detecció de la RMN, amb un desplaçament en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 8,0 ppm, que es va assignar a l'espècie triangular. Aquest senyal es troba desplaçat 8 ppm cap a camps més alts respecte al reactiu metàl·lic de partida (**1a**), fet que corrobora que s'havia produït la coordinació d'un àtom de nitrogen que pertany a l'aresta amb l'àtom metàl·lic^{29,31}. D'altra banda, l'espectre de RMN de ^1H mostra un sol tipus de senyals corresponents als H_α i H_β de les piridines de l'aresta, fet que concorda amb l'existència d'una única espècie, producte de la reacció. L'assignació a l'espècie triangular es troba fortament recolzada per efectes de concentració. Així, en repetir la reacció amb una concentració 10 mM del metall en la solució, es va observar la formació de dos productes amb desplaçaments propers en l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a 8,0 i a 7,4 ppm. El primer senyal coincidia amb el trobat

en fer la reacció amb una concentració 1 mM, i el nou senyal a 7,4 ppm, era causat per la formació d'una nova espècie. Aquesta segona espècie, es va atribuir a la formació del quadrat molecular, en equilibri amb l'espècie triangular. La variació observada en la relació quadrat/triangle en augmentar la concentració del metall en la solució, confirma l'assignació realitzada.

En l'espectre de RMN de $^{31}P\{^1H\}$, el senyal corresponent al triangle molecular surt a camps més baixos que el corresponent al quadrat. Aquest fet es repeteix en els exemples descrits a la bibliografia ^{24c,24d}, i s'ha explicat teòricament mitjançant estudis basats en GIAO-DFT, duts a terme en aquest Departament ²⁸.

L'espectre de RMN de 1H enregistrat a aquesta concentració, mostra dos senyals diferents per a cadascun dels protons H_α i H_β de les piridines de l'aresta. Els senyals assignats a l'espècie triangular, es troben a camps més alts, contràriament al que succeeix en l'espectre de RMN de $^{31}P\{^1H\}$, fet que també s'ha explicat mitjançant els mateixos càlculs teòrics.

En fer la reacció amb una concentració 100 mM de pal·ladi, s'observa que el senyal situat a camps més baixos es torna molt minoritari i s'obté com a producte clarament majoritari el que té un desplaçament $\delta(^{31}P)$ a 7,4 ppm. A més, a aquesta concentració, s'observa la formació d'oligòmers paral·lelament a la dels dos polígons moleculars que es troben en equilibri, tal i com es troba descrit a la bibliografia per a altres experiments fets a concentracions elevades ^{14c}.

A la Figura 3.29, es mostra gràficament l'estudi fet per RMN de $^{31}P\{^1H\}$ a diferents concentracions.

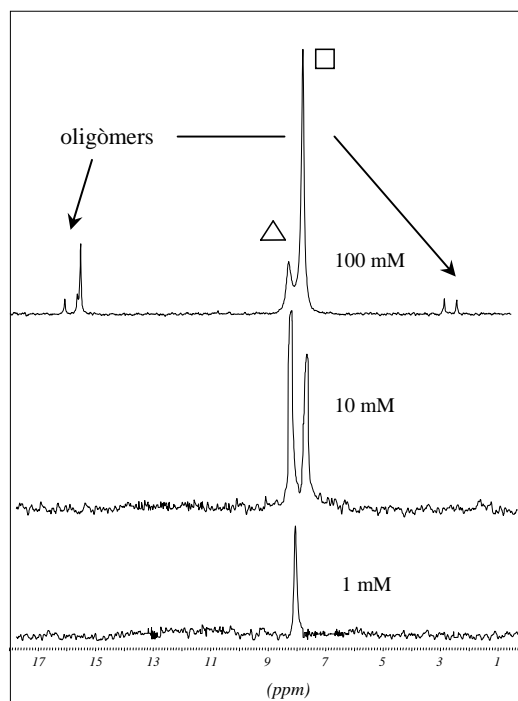


Figura 3.29.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $(\mathbf{1aL})_3/(\mathbf{1aL})_4$ a diferents concentracions en una solució de CH_3NO_2 .

El mateix estudi s'ha dut a terme amb els compostos anàlegs de platí (Figura 3.30). En aquest cas, no s'obtenen espècies úniques en solució, sinó que en tots els casos, s'observa un equilibri entre els dos macrocicles. Tot i això, quan la concentració de platí en la solució és 1 mM, el producte majoritari és el triangle (amb un $\delta(^{31}\text{P}) = -14,5$ ppm), mentre que a 100 mM, el majoritari és l'espècie quadrada ($\delta(^{31}\text{P}) = -14,9$ ppm). El valor de la constant d'acoblament per a aquests productes, $^1\text{J}(\text{Pt-P})$, és d'aproximadament 3020 Hz, valor que correspon a un àtom de platí coordinat a dos àtoms de fòsfor i dos de nitrogen equivalents entre ells i disposats en *cis* dos a dos.

3.6. Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$

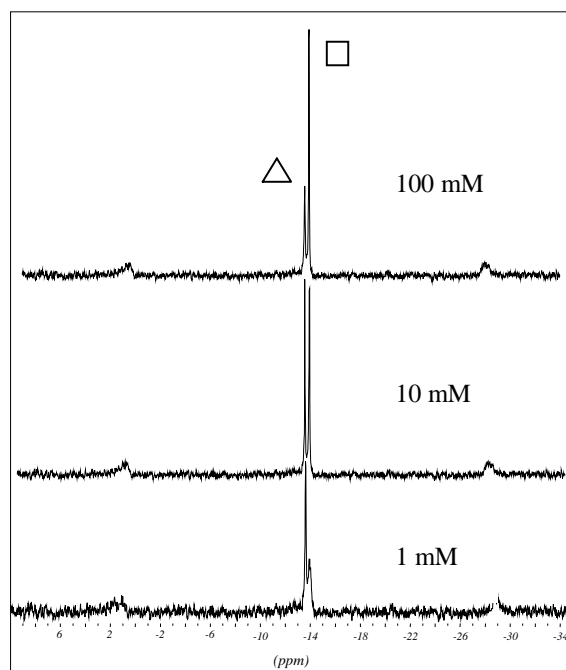


Figura 3.30.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $(\mathbf{1bL})_3/(\mathbf{1bL})_4$ a diferents concentracions en una solució de CH_3NO_2 .

A la Figura 3.31, s'observa com l'espectre de RMN de ^1H mostra dos grups de senyals per als protons dels anells de piridina, fet que concorda amb l'existència de dues espècies moleculars en equilibri en solució.

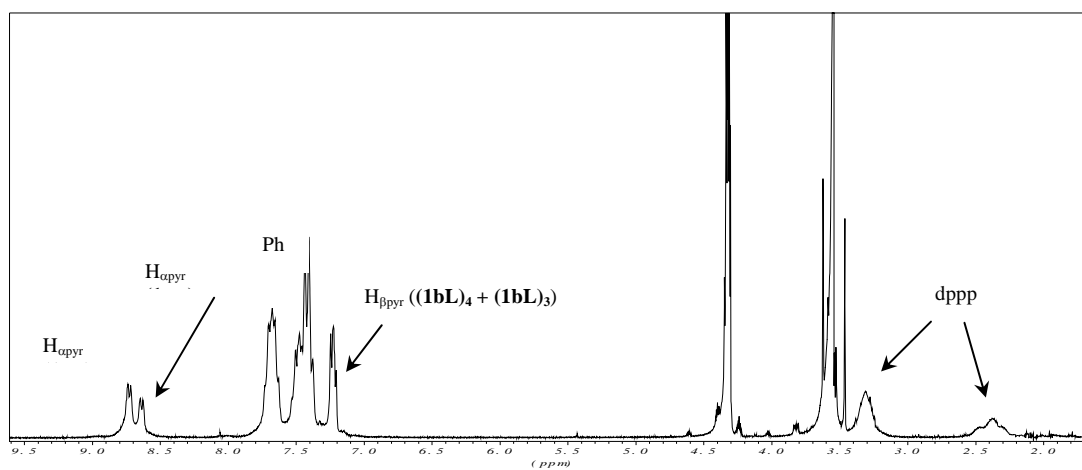


Figura 3.31.- Espectre de RMN de ^1H de $(\mathbf{1bL})_3/(\mathbf{1bL})_4$ en CD_3NO_2 .

Aquests compostos s'han caracteritzat també per RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$. És important destacar que, fins ara, no hi ha antecedents a la bibliografia on s'empri aquesta tècnica per a la caracterització de macromolècules d'aquest tipus i que proporciona els mateixos desplaçaments relatius que els obtinguts amb RMN de ^1H per a les dues espècies que s'observen en solució.

Els espectres de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ enregistrats en CD_3NO_2 , mostren un senyal majoritari centrat a -4436 ppm que s'assigna a l'espècie triangular, el qual disminueix en intensitat en augmentar la concentració. S'obté llavors un senyal majoritari a -4421 ppm, que s'atribueix al quadrat molecular.

A mode de resum, es presenten a la Taula 3.7 els resultats obtinguts amb l'estudi de concentració realitzat amb la dppp.

dppp	M = Pt		M = Pd	
	Quadrat	Triangle	Quadrat	Triangle
1 mM	20 %	80 %	-	100 %
10 mM	50 %	50 %	35 %	65 %
100 mM	70 %	30 %	85 %	15 %

Taula 3.7.- Relació quadrat/triangle per M = Pt i Pd i difosfina = dppp.

S'ha fet el mateix estudi per als complexos que contenen la difosfina dppf. L'angle *bite* d'aquesta difosfina és de $98,74^\circ$ ¹²⁴, i per tant, en un principi, caldria esperar per aquests complexos una major tendència cap a la formació d'espècies triangulars.

En la reacció de **2a** + **L**, es va obtenir un sol compost en totes les concentracions en què es va fer la reacció, segons l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ enregistrat. El complex format es va assignar al quadrat molecular, segons l'anàlisi del seu espectre de masses, FAB(+), on es troben pics com $[(2\mathbf{aL})_4 - 5 \text{OTf}]^{5+}$, que tan sols es van poder assignar al quadrat molecular.

L'estudi efectuat per a la reacció de **2b** + **L**, on es va emprar el complex de platí, ha donat lloc a un resultat diferent al del seu anàleg de pal·ladi. En aquestes reaccions es va

3.6. Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $pyC\equiv CC\equiv Cpy$

observar que la formació de l'espècie quadrada es trobava menys afavorida i que, en totes les concentracions estudiades, el compost triangular era el majoritari en solució tal i com s'havia previst. Resultats semblants s'observen en les reaccions amb l'aresta 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè²⁸. La relació triangle/quadrat disminueix des de 10:1 (1 mM) fins a 2:1 (100 mM) i els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.32.

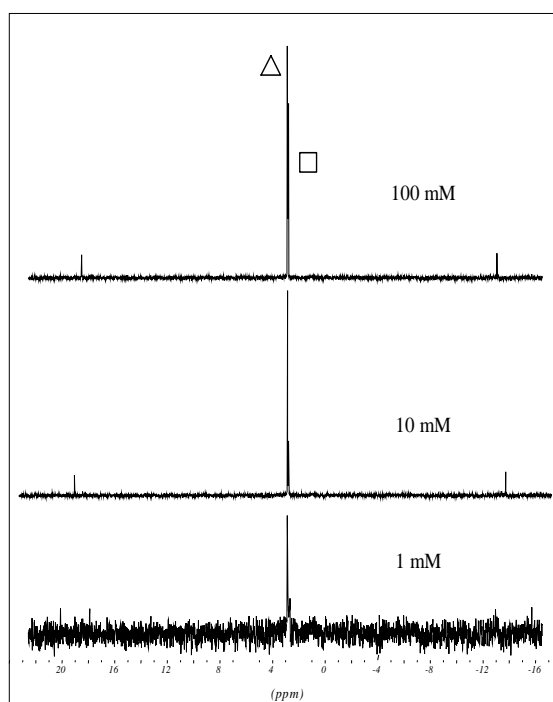


Figura 3.32.- Espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $(2\text{bL})_3/(2\text{bL})_4$ a diferents concentracions en una solució de CH_3NO_2 .

A la Taula 3.8, es mostren els resultats obtinguts per a l'estudi amb la dppf.

dppf	M = Pt		M = Pd	
	Quadrat	Triangle	Quadrat	Triangle
1 mM	10 %	90 %	100 %	-
10 mM	20 %	80 %	100 %	-
100 mM	35 %	65 %	100 %	-

Taula 3.8.- Relació quadrat/triangle per M = Pt i Pd i difosfina = **dppf**.

Els mateixos estudis de concentració s'han dut a terme amb els compostos resultants de la reacció de **3a** + **L** i **3b** + **L**, on la difosfina emprada és la depe. L'angle *bite* d'aquesta difosfina no està descrit a la bibliografia, però molt probablement, per la seva geometria, cal creure que ha de ser semblant al de la dppe (82,55°)¹²⁴. D'acord amb aquesta idea, la formació del quadrat molecular s'hauria de veure afavorida en la reacció entre els compostos **3a** i **3b** amb l'aresta pyC≡CC≡Cpy.

Amb aquesta difosfina, s'observa el mateix comportament que en emprar la dppf. En la reacció amb el complex de pal·ladi, s'obté un sol senyal amb un desplaçament de RMN de ³¹P{¹H} de 78,5 ppm, que s'atribueix a l'espècie quadrada, gràcies a l'anàlisi efectuada mitjançant espectrometria de masses (FAB(+)) on s'obtenen senyals que només es poden assignar a l'espècie quadrada, com per exemple, [(**3aL**)₄ - 3 OTf]³⁺. D'altra banda, la reacció de [Pt(OTf)₂(depe)] (**3b**) amb **L** en CH₂Cl₂ amb una concentració del metall 1 mM, dóna lloc a un sol senyal amb un δ(³¹P) = 45,5 ppm (s). Aquest senyal s'atribueix a la formació de l'espècie triangular basant-nos en els estudis de concentració efectuats. Així, a concentracions més elevades (10 mM), l'espectre de RMN de ³¹P{¹H} mostra un segon senyal a 45,1 ppm (¹J(Pt-P) = 3130 Hz) que s'atribueix a la formació del quadrat molecular. En seguir augmentant la concentració fins a 100 mM, la relació triangle/quadrat disminueix des de 10:1 (10 mM) fins a 2,5:1 (100 mM). Així doncs, el comportament és similar al del compost resultant de la reacció **2b** + **L**, ja que tot i que s'observa un augment de l'espècie termodinàmicament més favorable en augmentar la concentració, l'espècie triangular és sempre la majoritària, fins i tot de forma més important que en el cas on la difosfina és la dppf. Aquest fet també es reflecteix en l'espectre de RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}, on els senyals corresponents al quadrat són molt menys intensos que els corresponents a l'espècie triangular (Figura 3.33).

3.6. Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $pyC\equiv CC\equiv Cpy$

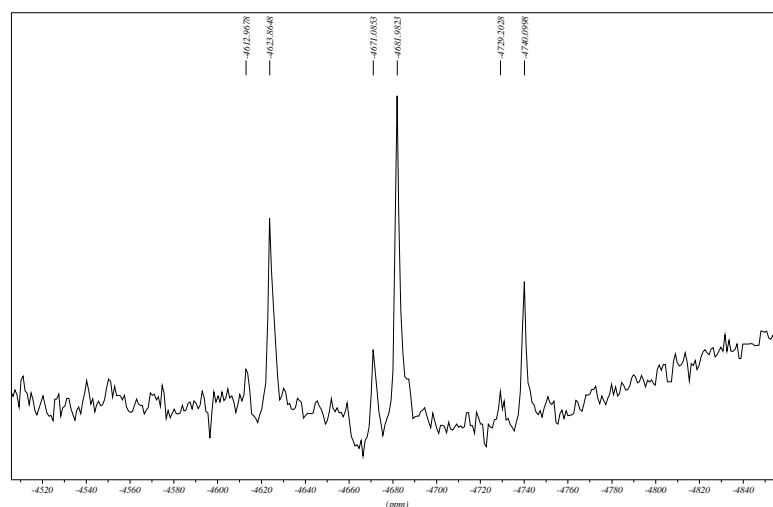


Figura 3.33.- Espectre de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ per a la reacció **3b** + **L**, on $[\mathbf{3b}] = 100 \text{ mM}$.

Els espectres de RMN de ^1H mostren la mateixa tendència. De la mateixa manera que en els de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, els senyals corresponents als protons dels anells de piridina de l'espècie triangular s'observen a camps més alts que els corresponents a l'espècie quadrada.

A mode de resum, es mostren a la Taula 3.9 els resultats obtinguts quan la difosfina emprada ha estat la *depe*.

depe	M = Pt		M = Pd	
	Quadrat	Triangle	Quadrat	Triangle
1 mM	-	100 %	100 %	-
10 mM	10 %	90 %	100 %	-
100 mM	30 %	70 %	100 %	-

Taula 3.9.- Relació quadrat/triangle per M = Pt i Pd i difosfina = *depe*.

Per últim, s'han dut a terme els mateixos estudis emprant la *dppbz*, difosfina més rígida que les anteriors. L'angle *bite* d'aquesta difosfina tampoc està descrit a la bibliografia, perquè hi ha poques estructures cristal·lines resoltes amb aquest lligand 125 tot i que, de la mateixa manera que amb la *depe*, per la seva geometria cal creure que ha de ser semblant al

de la dppe ($82,55^\circ$)¹²⁴. Així, calia esperar que el compost majoritari de la reacció entre **4a** i l'aresta $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$ fos el macrocicle quadrat.

La reacció d'autoensamblatge entre el compost **4a** i **L**, a una concentració 1 mM del complex de pal·ladi en la solució, va donar lloc a una mescla de dues espècies, amb uns valors dels desplaçaments en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 59,4 ppm i 58,7 ppm, que es van assignar a les espècies triangle (**4aL**)₃ i quadrat (**4aL**)₄ respectivament. La relació triangle/quadrat era de 2,5:1. En augmentar la concentració fins a 10 mM, es va observar que la relació disminuïa fins a 1,5:1 i, quan la solució era 100 mM, l'espectre RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ va mostrar un sol senyal a 58,7 ppm, indicant que l'equilibri es trobava desplaçat totalment cap al quadrat, producte més estable termodinàmicament. La variació es mostra de forma clara a la Figura 3.34:

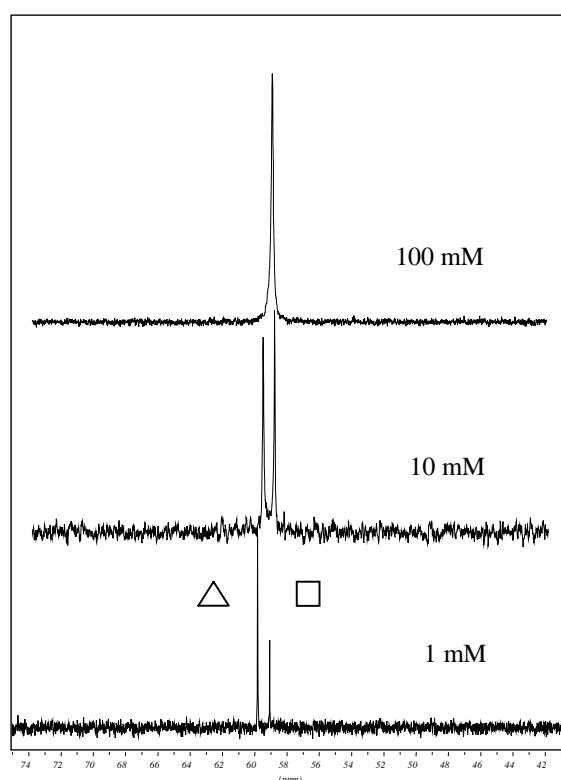


Figura 3.34.- Espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (**4aL**)₃/**(4aL)**₄ a diferents concentracions en una solució de CH_3NO_2 .

3.6. Síntesi de polígons moleculars amb l'aresta $pyC\equiv CC\equiv Cpy$

Finalment, a la Taula 3.10, es mostren els resultats obtinguts en efectuar l'estudi amb la difosfina dppbz.

dppbz	M = Pd	
	Quadrat	Triangle
1 mM	30 %	70 %
10 mM	45 %	55 %
100 mM	100 %	-

Taula 3.10.- Relació quadrat/triangle per M = Pt i Pd i difosfina = dppbz.

Estudi de l'efecte de la temperatura:

Per als compostos derivats de la dppp, $(1aL)_3/(1aL)_4$ i $(1bL)_3/(1bL)_4$, es van fer estudis de la composició de la solució de reacció per RMN de $^{31}P\{^1H\}$ a diferents temperatures i mantenint una concentració fixa de metall (10 mM).

Es va observar que, per als compostos $(1aL)_3/(1aL)_4$, la relació entre els senyals del compost quadrat i el triangular depenia fortament de la temperatura, i s'obtenia una relació triangle/quadrat aproximadament 1:1 a 273 K, que es desplaçava cap a la formació del producte entàlpicament menys afavorit en augmentar la temperatura (relació 2:1 a 313 K). Cal destacar que aquest procés és completament reversible i està d'acord amb la llei de Le Châtelier. A la Figura 3.35 s'observen els espectres de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ enregistrats per a aquests compostos, a quatre temperatures diferents.

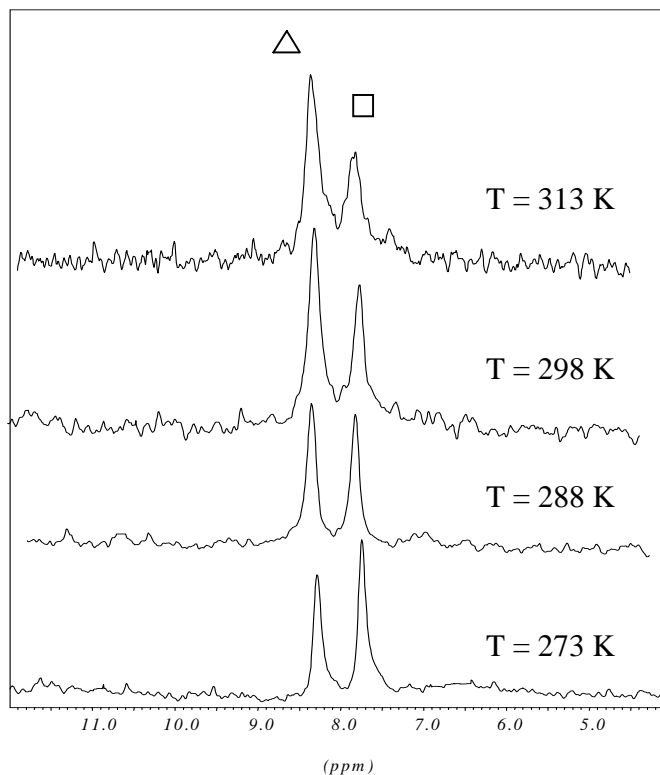


Figura 3.35.- Espectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $(\mathbf{1aL})_3/(\mathbf{1aL})_4$ a diferents temperatures.

Es va fer el mateix estudi per a $(\mathbf{1bL})_3/(\mathbf{1bL})_4$ amb una concentració 10 mM de **1b**. En aquest cas, a diferència del que succeïa amb el seu anàleg de pal·ladi, no es va observar cap dependència de la relació triangle/quadrat amb la temperatura ni tan sols escalfant la mescla a reflux durant tres dies.

Aquest diferent comportament podria estar relacionat amb la major labilitat de l'enllaç Pd-N respecte a la que ofereix l'enllaç Pt-N.

Conclusions d'aquests estudis:

Els estudis duts a terme amb aquests compostos permeten extreure una sèrie de conclusions que s'exposen a continuació:

a) No s'observa cap tendència clara cap a la formació d'un o altre macrocicle en funció de la difosfina emprada. Així, per exemple, en el cas d'emprar la dppf (compostos formats de la reacció de **2a** + **L** i **2b** + **L**), el producte majoritari és el triangle per als complexos de platí, en totes les concentracions estudiades, mentre que en emprar pal·ladi, el resultat és la formació d'una única espècie, que correspon a més, al quadrat molecular, en contra de les prediccions fetes en funció de l'angle *bite* de la difosfina.

b) Cal destacar la importància de l'aresta que forma part del macrocicle en la formació de l'espècie o espècies resultants. Així, per exemple, en fer reaccionar una aresta força més voluminosa que conté un grup perillè bisimida amb les cantonades **1a** i **1b** s'obté un únic producte de síntesi que correspon a l'espècie quadrada¹¹⁶, mentre que als compostos aquí descrits, les reaccions practicades amb la mateixa difosfina, tant amb platí com amb pal·ladi, donen lloc a un equilibri entre les dues espècies moleculars. En les mateixes condicions de síntesi, les reaccions de les cantonades **2a** i **2b** amb les arestes 2,7-diazapirè i 1,2-bis(4-piridil)etè donen lloc a l'obtenció de quadrats moleculars sense experimentar cap dependència del metall emprat en la reacció en la composició final dels productes^{12a}. Per últim, es poden comparar els resultats obtinguts en aquest estudi, amb els de la reacció dels compostos **1a-b**, **2a-b** i **3a-b** amb l'aresta 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè, una mica menys llarga i flexible que l'aresta que aquí s'estudia. Els estudis duts a terme amb l'aresta fluorada no presenten cap diferència de la reacció entre els complexos de platí i els de pal·ladi. A més, en cap cas s'observa la formació d'espècies úniques²⁸, tal i com succeeix en els compostos estudiats en aquest Treball.

c) En emprar dos metalls diferents com són el pal·ladi i el platí, sí que s'observa una tendència cap a l'obtenció del compost termodinàmicament més estable en el cas del pal·ladi, i del producte resultant de control cinètic en el cas del platí. Això es justifica per la major labilitat de l'enllaç Pd-N enfront de l'enllaç Pt-N que afavoreix el trencament

d'aquests enllaços de forma que les molècules triangulars poden reorganitzar-se per a donar lloc a espècies quadrades, afavorides termodinàmicament. En l'estudi aquí realitzat, s'observa que en dues de les quatre reaccions que s'han dut a terme amb pal·ladi, s'obté el quadrat com a únic producte de la reacció, i en els altres dos casos, es tendeix igualment a l'obtenció del quadrat molecular com a producte majoritari a concentracions elevades.

3.6.2.- CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS (2aL)₄ i (2bL)₃ MITJANÇANT VOLTAMETRIA CÍCLICA.

S'ha estudiat el comportament redox dels compostos (2aL)₄ i (2bL)₄/(2bL)₃, i també els seus precursors **2a** i **2b** mitjançant voltametria cíclica. Els experiments s'han dut a terme a temperatura ambient, amb una concentració 5x10⁻⁴ M del metall i en una solució desoxigenada, que conté NBu₄PF₆ (electròlit suport) amb una concentració 0,1 M, emprant CH₂Cl₂ de qualitat HPLC com a dissolvent. La velocitat d'escombratge ha estat de 100 mV/s i les mesures s'han fet amb ferrocè, [Fe(C₅H₅)₂]^{0/+}, com a referència externa (E_{1/2} = 0,15 V, amb una separació de pics de 122 mV en CH₂Cl₂).

Per a tots els compostos, es va observar una única ona d'oxidació reversible, que correspon al procés Fe^{2+/3+}.

A la Taula 3.11 es mostren els valors de E_{1/2} obtinguts per als compostos estudiats:

Compost	E _{ox} , V
[Pd(H ₂ O)(dppf)](OTf) ₂ (2a)	0,80
[Pt(H ₂ O)(dppf)](OTf) ₂ (2b)	0,75
(2aL) ₄	0,66
(2bL) ₃	0,73

Taula 3.11.- Valors dels potencials d'oxidació dels compostos **2a**, **2b**, (**2aL**)₄ i (**2bL**)₃.

Els compostos macrocíclics mostren un desplaçament cap a potencials d'oxidació menors respecte als corresponents precursors **2a** i **2b**, tal i com s'observa per a compostos anàlegs descrits a la bibliografia ^{15f,33}. Així, a la Figura 3.36, es mostren a mode d'exemple, les corbes electroquímiques enregistrades per al compost **2a** i el macrocicle (**2aL**)₄.

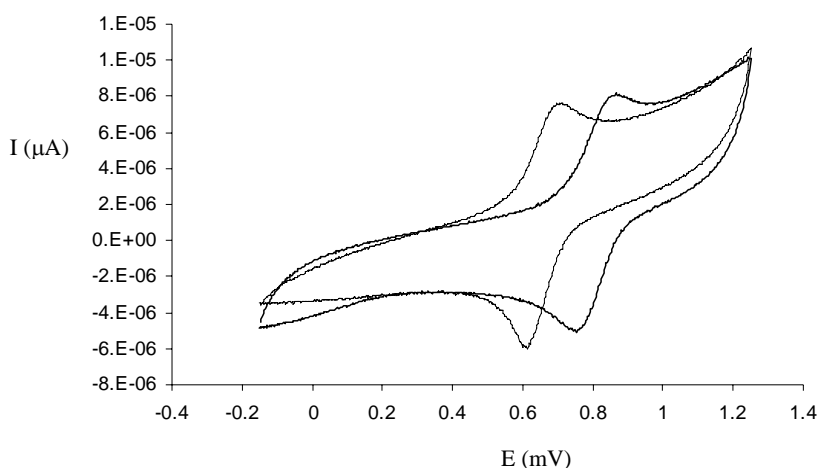


Figura 3.36.- Corbes electroquímiques enregistrades per als compostos **2a** (dreta) i (**2aL**)₄ (esquerra) a una velocitat d'escombratge de 100 mV/s.

El fet que la corba corresponent al quadrat molecular es trobi desplaçada cap a potencials d'oxidació menys positius respecte a la corba corresponent al seu precursor **2a**, es pot interpretar per l'efecte que produeix el canvi dels àtoms units directament al metall, (dos àtoms de nitrogen per dos d'oxigen), la qual cosa produeix un enriquiment electrònic del complex metàl·lic i conseqüentment, una menor dificultat del procés d'oxidació.

Cal dir que, en el cas dels macrocicles (**2aL**)₄ i (**2bL**)₃/**(2bL)**₄, a causa de la seva elevada simetria, l'ona observada s'assigna al procés d'oxidació simultània de tots els àtoms de ferro, el que suggereix que no hi ha comunicació entre els diferents centres metàl·lics.

A més, pel fet que en tots els casos s'observa una única ona d'oxidació/reducció, i tenint en compte la baixa concentració necessària per a dur a terme l'experiment, es pot considerar que per (**2bL**)₃/**(2bL)**₄ tan sols existeix una espècie en la solució. En el cas d'existir l'altra espècie, el seu procés d'oxidació/reducció donaria lloc a una ona molt petita i

probablement situada dintre de l'observada, o provocaria un eixamplament de l'ona corresponent a $(2bL)_3$. Així doncs, d'acord amb els estudis fets en funció de la concentració, es pot dir que el potencial d'oxidació trobat es deu a l'oxidació dels àtoms de ferro de l'espècie triangular, $(2bL)_3$.

3.6.3.- ESTUDIS DE REONEIXEMENT MOLECULAR D'ANIONS MITJANÇANT LUMINISCÈNCIA.

Una de les aplicacions més estudiades dels compostos macrocíclics, és la capacitat per a reconèixer substàncies tal i com molècules aromàtiques petites^{7,15a-b,24f,35b,135}, anions inorgànics^{15d,26,33,40,137} o molècules porfiríniques⁴⁰ gràcies a la capacitat per admetre en les seves cavitats altres espècies que queden atretes per forces intermoleculares o interaccions electrostàtiques. Els macrocicles sintetitzats en aquest treball han estat pensats per a actuar com a amfitrions efectius en processos de reconeixement molecular per la seva elevada càrrega positiva i grandària.

Els estudis d'interaccions hoste-amfitrió de macrocicles inorgànics es poden dur a terme entre altres maneres mitjançant l'observació de canvis en els desplaçaments químics en RMN, i/o de canvis en la intensitat d'emissió de l'estat excitat en el cas que les espècies siguin luminiscent⁴⁰⁻⁴⁵.

Estudis preliminars fets amb els macrocicles sintetitzats, per tal de reconèixer els anions OTf^- i PF_6^- mitjançant RMN en CD_3NO_2 van resultar negatius ja que en cap cas es van observar canvis en els desplaçaments de RMN de 1H i $^{31}P\{^1H\}$ que indiquessin interacció entre els compostos i, per tant, reconeixement de l'anió corresponent.

Així doncs, es va variar l'estratègia per detectar processos de reconeixement molecular dels mateixos anions, procedint a fer ús de tècniques d'emissió.

La utilització d'un compost luminiscent que actuï com a receptor, i que sigui sensible a les interaccions amb molècules petites (hostes) està tenint força importància a causa de l'alta sensibilitat i els baixos límits de detecció de la tècnica, comparat amb altres mètodes espectroscòpics^{138,139}. L'enllaç d'espècies aniòniques al receptor indueix canvis en

certes propietats (espectres d'emissió, temps de vida, ...) que es tradueixen en una indicació de la interacció del compost amfitrió amb l'hoste. Cal destacar que la incorporació de metalls de transició en el sistema receptor ofereix diferents avantatges respecte dels sistemes purament orgànics. D'una banda, els complexos amb metalls de transició, es troben carregats positivament de forma general, o són deficients en electrons, la qual cosa permet interaccions electrostàtiques més fortes. D'altra banda, aquests complexos tenen geometries perfectament definides i, per tant, condicionen la selectivitat de l'amfitrió¹⁴⁰.

D'aquesta manera, per tal de conèixer si els macrocicles sintetitzats poden actuar com a receptors químics de luminiscència, ha estat necessari un estudi previ del comportament fotoquímic dels compostos **1a-d**, **2a-d**, **L** i dels corresponents macrocicles. Les mesures es van dur a terme en CH_2Cl_2 acabat de destil·lar i a temperatura ambient i es va observar que tan sols els compostos resultants de la reacció **1b** + **L** i **3b** + **L** mostraven luminiscència en aquestes condicions. La concentració requerida del compost en la solució per tal d'enregistrar aquestes mesures és de $2,5 \times 10^{-6}$ M i per tant, es va poder considerar que les úniques espècies responsables d'aquesta propietat són les triangulars ((**1bL**)₃ i (**3bL**)₃).

Les dades obtingudes es recullen a la Taula 3.12.

Compost	Espectre d'absorció		Emissió		
	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, M^{-1}, cm^{-1})	λ_{exc} , nm	λ_{max} , nm	ϕ ($\times 10^{-3}$)	τ (ps)
(1bL) ₃	305 (36.2), 326 (54.6), 350 (45.4)	350	398	9.1	200
(3bL) ₃	304 (36.3), 325 (66.0), 349 (53.2)	350	399, 424	15.0	310

Taula 3.12.- Dades d'absorció i emissió a 298 K per als compostos (**1bL**)₃ i (**3bL**)₃ en una solució de CH_2Cl_2 .

S'observa que els dos únics compostos que mostren luminiscència contenen platí, com a centre metàl·lic. La raó que justifica el diferent comportament dels compostos de Pd(II) enfront dels de Pt(II), no es coneix encara, tot i que es troben descrits a la bibliografia altres compostos de Pt(II) que contenen una difosfina com a lligand auxiliar que mostren també un rendiment quàntic força més gran que els respectius complexos de pal·ladi ¹⁴¹. D'altra banda, s'observa que els compostos sintetitzats amb la difosfina dppf no mostren luminiscència. Aquest fet, es pot atribuir a l'efecte *quenching* que produeixen les unitats M(II)(dppf) tal i com en altres casos descrits a la bibliografia ^{26,30,33,45,138}.

Es van calcular els temps de vida de les espècies luminiscent (Taula 3.12). Els temps de desactivació es van recollir a 400 nm ($\lambda_{exc} = 337$) i la seva anàlisi es va ajustar a una equació monoexponencial, la qual cosa permet afirmar que la responsable de l'emissió és una única espècie, el macrocicle triangular, ja que aquestes mesures es duen a terme en concentracions molt baixes de compost. Els temps de vida obtinguts són força curts (310 i 200 ps), la qual cosa, juntament amb el fet que el desplaçament de Stokes observat és petit (com es mostra a la Figura 3.37), suggereix que l'emissió d'aquests compostos es deu a un procés de fluorescència.

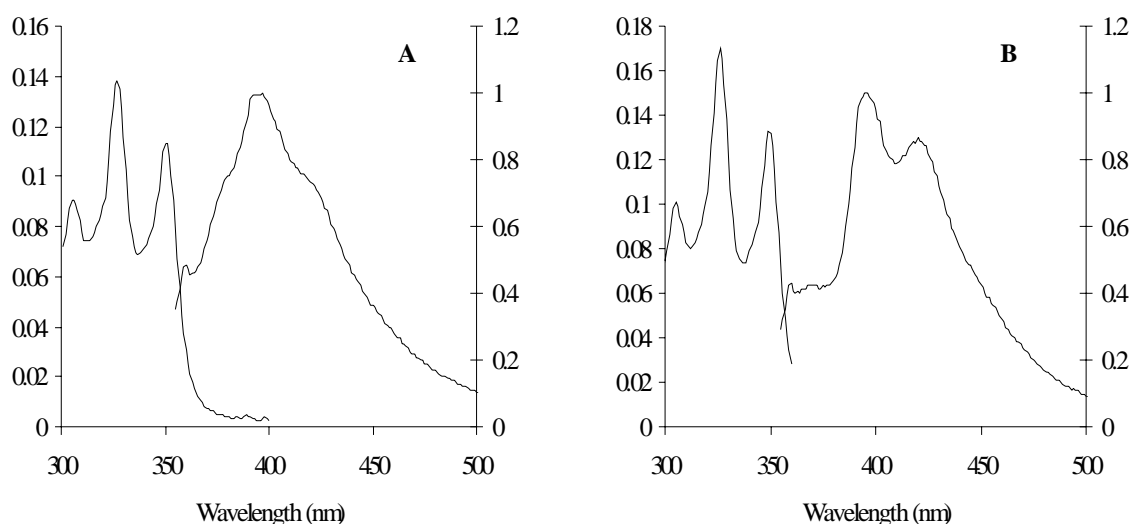


Figura 3.37.- Espectres d'absorció (esquerra) i emissió (dreta) enregistrats per al compost **(1bL)₃** (A) i **(3bL)₃** (B)

Aquest resultat contrasta amb el descrit a la bibliografia per al compost quadrat $[ReCl(CO)_3L]_4$ ($\tau = 39$ ns) on **L** és la mateixa aresta orgànica emprada en els complexos de pal·ladi i platí aquí descrits. El complex de reni es considera fosforescent, ja que l'emissió observada és originada per l'estat 3MLCT de menor energia i el desplaçament de Stokes observat és gran ^{14e}.

Els estudis de reconeixement molecular es van dur a terme amb els compostos $(\mathbf{1bL})_3$ i $(\mathbf{3bL})_3$ que van actuar com a amfitrions, i els anions OTf^- i PF_6^- com a hostes. Es va preparar una solució $2,5 \times 10^{-6}$ M del metal·locicle en CH_2Cl_2 i es van transferir 3 ml en una cel·la de fluorescència. Es va enregistrar l'espectre d'emissió de la solució del complex i a continuació s'hi van afegir petites alíquotes d'una solució 1×10^{-3} M de l'anió en CH_2Cl_2 i es van mesurar en cada cas la variació en la intensitat d'emissió que es produïa en funció del nombre de mols d'hoste addicionat. En tots els casos, s'observa reconeixement molecular de l'anió addicionat per part del macrocicle emprat. Sorprenentment, els resultats obtinguts depenen de la naturalesa de l'anió examinat i del metal·locicle. Així, l'addició de $AgOTf$ en una solució del compost $(\mathbf{1bL})_3$, va produir un *quenching* d'un 30 % de la intensitat d'emissió (Figura 3.38), mentre que en ser addicionat sobre una solució de $(\mathbf{3bL})_3$ va produir l'efecte contrari, observant un increment d'un 55 % de la intensitat d'emissió del complex juntament amb un lleuger desplaçament de la longitud d'ona del màxim des de 389 fins a 397 nm (Figura 3.39). Aquest desplaçament cap a la zona del vermell en l'espectre d'emissió, es pot atribuir al fet que el procés de *quenching* de l'emissió pot estar associat a un canvi en l'energia de l'estat excitat i, a més, a un increment del decaïment no-radiatiu tal i com succeeix amb altres complexos supramoleculars emprats en processos de reconeixement molecular ²⁶.

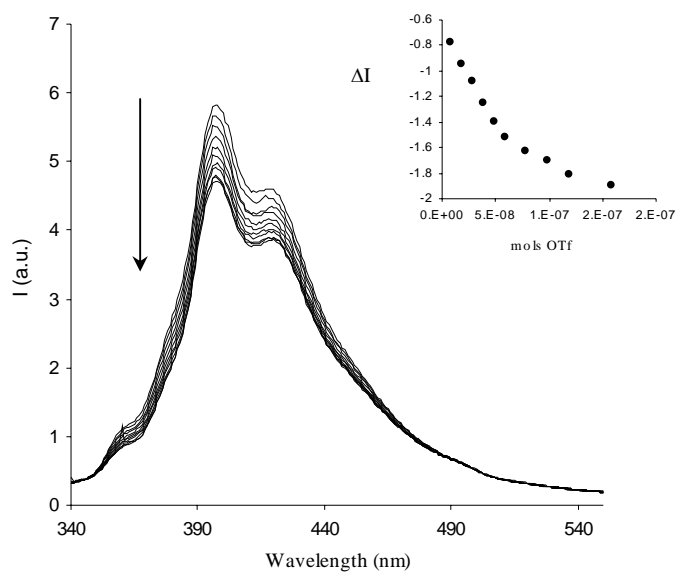


Figura 3.38.- Variacions enregistrades en l'espectre d'emissió d'una solució $2,5 \times 10^{-6}$ M del compost **(1bL)₃** en ser valorada amb AgOTf.

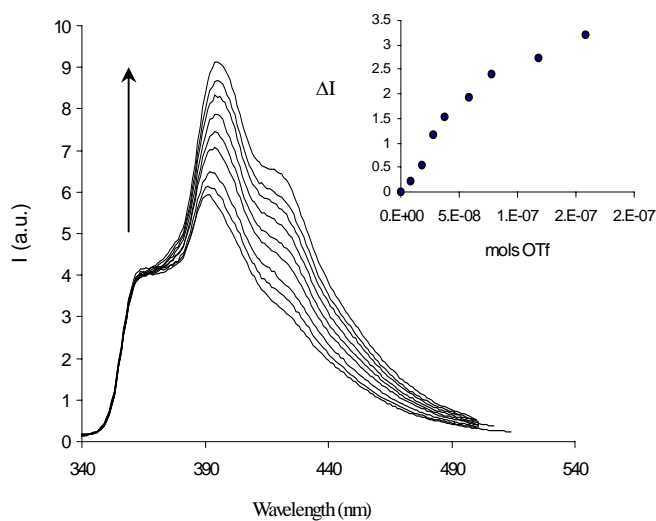


Figura 3.39.- Variacions enregistrades en l'espectre d'emissió d'una solució $2,5 \times 10^{-6}$ M del compost **(3bL)₃** en ser valorada amb AgOTf.

Altrament, en les mateixes condicions de reacció, es va observar que l'addició de l'anió PF_6^- sobre una solució de $(\mathbf{1bL})_3$ produïa un lleuger augment de la intensitat d'emissió i un posterior efecte *quenching* d'un 10 % (Figura 3.40).

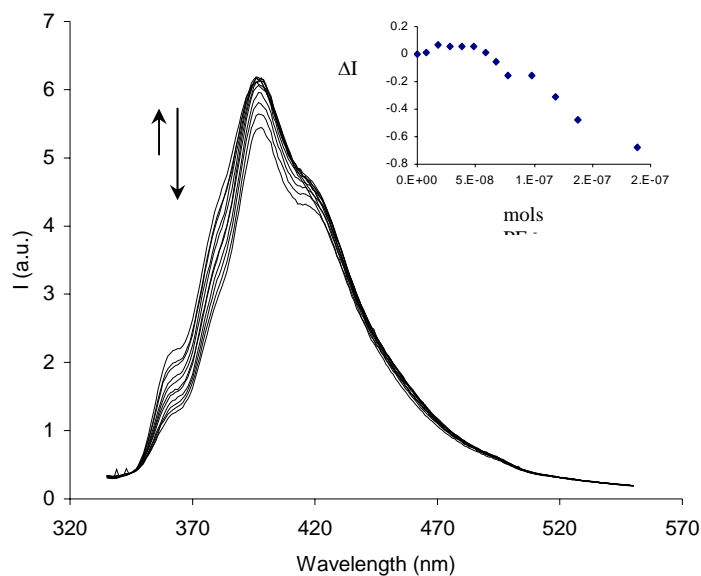


Figura 3.40.- Variacions enregistrades en l'espectre d'emissió d'una solució $2,5 \times 10^{-6}$ M del compost $(\mathbf{1bL})_3$ en ser valorada amb $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$.

La mateixa valoració sobre $(\mathbf{3bL})_3$ va produir un augment d'un 35 % en addicionar la quantitat estequiomètrica d'anió i un posterior efecte *quenching* que disminueix la intensitat d'emissió per a retornar finalment al valor original, tal i com es mostra a la Figura 3.41.

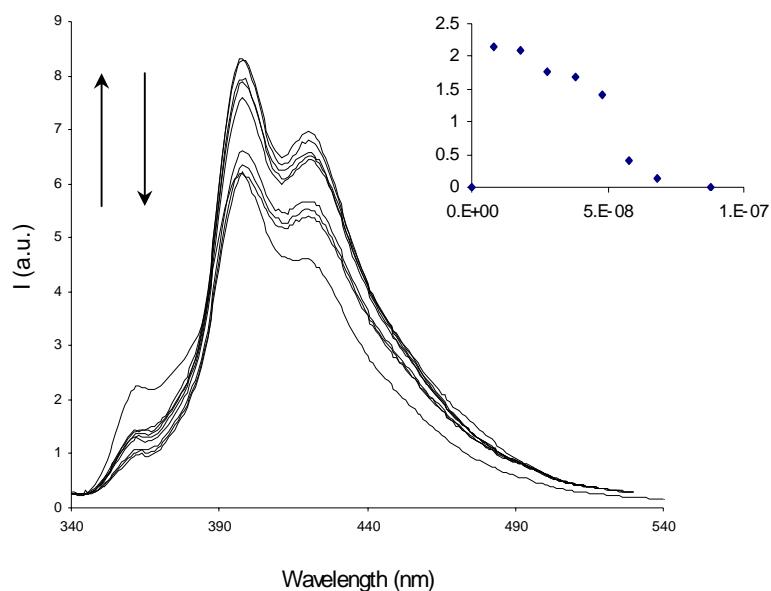


Figura 3.41.- Variacions enregistrades en l'espectre d'emissió d'una solució $2,5 \times 10^{-6}$ M del compost **(3bL)₃** en ser valorada amb $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$.

Amb aquests resultats, i tenint en compte que el reconeixement molecular dels anions que s'han emprat com a hostes en aquests experiments no ha estat molt estudiat fins a l'actualitat^{33,40,141}, es fa difícil trobar una explicació física que permeti interpretar els canvis que es produeixen en els espectres d'emissió dels macrocicles triangulars estudiats a causa de l'addició d'aquests anions³².

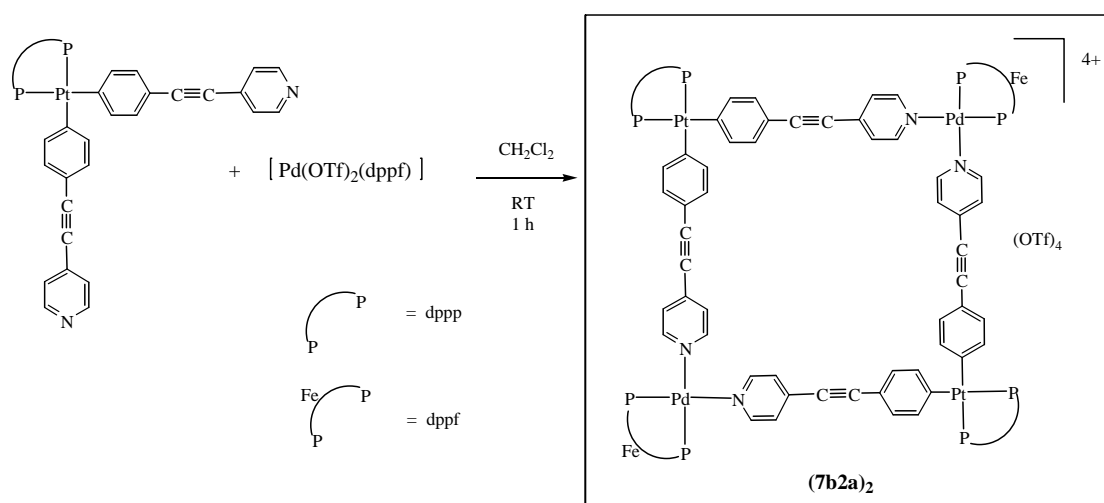
Tot i que els canvis observats en els espectres d'emissió es podrien atribuir a interaccions electrostàtiques entre la càrrega positiva de la cavitat del complex que actua com a amfitrió i l'anó (hoste), caldria fer un estudi molt més complet per extreure'n conclusions clares.

3.7.- SÍNTESI DEL QUADRAT MOLECULAR

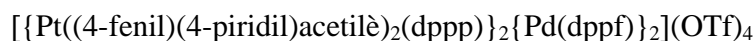
$[\{Pt((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(dppp))\}_2\{Pd(dppf)\}_2](OTf)_4$

Tenint en compte que la síntesi d'un quadrat molecular es pot aconseguir mitjançant la reacció de dues cantonades diferents, es va plantejar la síntesi d'un compost d'aquest tipus emprant el complex $[Pt((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(dppp)]$, cantonada descrita en aquest capítol, que es va fer reaccionar amb una cantonada que conté dos lligands làbils (tipus I), com és la $[Pd(H_2O)_2(dppf)](OTf)_2$.

El procés que té lloc és la formació d'enllaços Pd-N que donen lloc al quadrat molecular $[\{Pt((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(dppp))\}_2\{Pd(dppf)\}_2](OTf)_4$, segons la reacció que es mostra en l'Esquema 3.17:



Esquema 3.17.- Reacció de formació del quadrat molecular



La reacció es va dur a terme dissolent els dos reactius per separat en CH_2Cl_2 . La solució de $[Pd(dppf)(H_2O)_2](OTf)_2$ (violada) es va addicionar gota a gota sobre la solució de $[Pt((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(dppp)]$ (groga) i es va mantenir en agitació constant durant una hora en què mitjançant un seguiment de la reacció per RMN de $^{31}P\{^1H\}$, es va

observar que la reacció havia finalitzat. Passat aquest temps es va obtenir una solució de color taronja-vermellós, de la qual es va aïllar el producte desitjat.

Aquest compost s'ha caracteritzat mitjançant els mètodes habituals: IR, RMN de ^1H i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectrometria de masses (ES(+)) i anàlisis elementals. Destaca l'espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, el qual mostra dos senyals, corresponents als dos tipus diferents d'àtoms de fòsfor que té el producte, tal i com es mostra a la Figura 3.42. El senyal corresponent als àtoms de fòsfor units a l'àtom de pal·ladi, es desplaça 6 ppm aproximadament cap a camps més alts, fet que confirma la coordinació del pal·ladi a l'àtom de nitrogen ²⁹, tal i com s'observa en altres compostos macrocíclics descrits a la bibliografia amb entorns similars ³². La variació del desplaçament dels àtoms de fòsfor units a l'àtom de platí és molt petita respecte a la cantonada de platí emprada com a reactiu de partida pel fet que el seu entorn més directe no varia: el senyal es desplaça tan sols 1 ppm aproximadament cap a camps més baixos i la constant d'acoblament $^1\text{J}(\text{Pt-P})$, disminueix de l'ordre de 200 Hz, tot i que entra dins el rang corresponent a l'entorn del Pt en aquest compost .

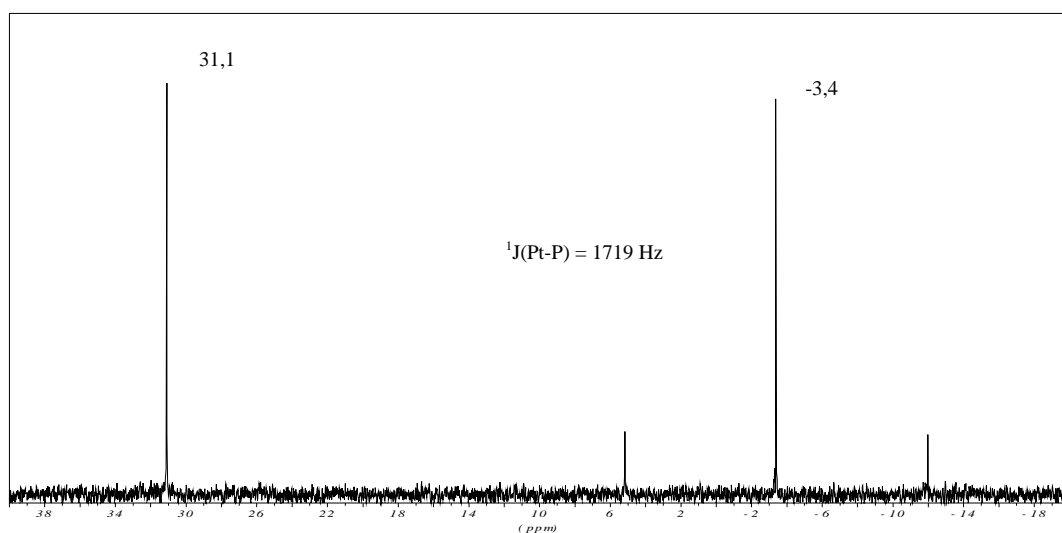


Figura 3.42.- Espectre de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compost $[\{\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})\}_2\{\text{Pd}(\text{dppf})\}_2](\text{OTf})_4$.

3.7. Síntesi del quadrat molecular $[\{Pt((4\text{-fenil})(4\text{piridil})\text{acetilè})_2(dppp)\}_2\{Pd(dppf)\}_2](OTf)_4$

L'espectre de RMN de 1H del compost mostra els senyals característics corresponents a les dues difosfines: d'una banda, els grups $-CH_2-$ de la dppp, i d'altra, els dos tipus de protons dels grups Cp de la dppf. Per últim, destacar que l'espectre de masses (ES (+)) del macrocicle mostra un senyal que s'assigna al fragment $(M - 4 OTf)^{4+}$.

Aquest és el primer quadrat molecular que conté un àtom metàl·lic unit a la difosfina 1,3-bis(difenilfosfino)propà i un altre a la 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè. S'han descrit a la bibliografia altres quadrats moleculars mixtos amb Pd/Pt^{36,17a}, o amb Re i Pd o Pt^{21e} on els dos àtoms metàl·lics es troben en entorns diferents, tot i que no són fosfines bidentades, tal i com en el cas que aquí es mostra. Els compostos més similars estan descrits per Stang, on un àtom metàl·lic es troba quelat amb una fosfina bidentada, com és la dppp, i l'altre conté dues fosfines, com la PEt_3 , unides de forma monodentada. Un exemple n'és el compost $[\{Pt(dppp)(4\text{-benzoni}tril)_2\}_2][\{Pd(PEt_3)_2\}_2](OTf)_4$ ^{17a}.

3.8.- BIBLIOGRAFIA

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: New York, **1995**.
- [2] P. Ball, *Designing the Molecular World Chemistry at the Frontier*; Princeton University: Princeton, NJ, **1994**.
- [3] *Supramolecular Chemistry*; V. Balzani, L. De Cola, Eds.; Kluwer Academic: The Netherlands, **1992**.
- [4] *Frontiers in Supramolecular Chemistry*; H. Schneider, H. Dürr, Eds.; VCH: Weinheim, **1991**.
- [5] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [6] P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9408.
- [7] S. Leininger, B. Oleyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- [8] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Toronto **2000**.
- [9] a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 509.
b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794.
- [10] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkotter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796.
- [11] a) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 653.
b) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2301.
c) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1059.
- [12] a) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2022.
b) A. H. Eisenberg, F. M. Dixon, C. A. Mirkin, C. L. Stern, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2001**, *20*, 2052.
- [13] a) J. Hall, S. J. Loeb, G. K.H. Shimizu, G. P. A. Yap, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 121.
b) A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 631.

- c) T. Haberer, M. Warchhold, H. Nöth, K. Severin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3225.
- d) S.- W. Lai, M. C.-W. Chan, S.- M. Peng, C.- M. Che, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 669.
- e) R.- D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1381.
- f) R.- D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 119.
- g) R.- D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 675.
- h) J. Barbera, A. Elduque, R. Gimenez, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2832.
- [14] a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471.
- b) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249.
- c) S. B. Lee, S. Hwang, D. S. Chung, H. Yun, J. I. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 873.
- d) S.- S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4181.
- e) S.- S. Sun, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8956.
- f) R.- D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1193.
- g) F. S. McQuillan, T. E. Berridge, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4959.
- [15] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645.
- b) P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981.
- c) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502.
- d) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11813.
- e) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4096.

- f) F. Würthner, A. Sautter, D. G. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894.
- g) S. M. Woessner, J. B. Helms, J. F. Houllis, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4380.
- h) S.- S. Sun, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1244.
- i) C. S. Campos-Fernández, R. Clerac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3477.
- j) M. Lahav, R. Gabai, A. N. Shipway, I. Willner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1937.
- [16] a) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12982.
- b) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2891.
- c) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, c. L. Stern, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5404.
- d) S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5406.
- e) H. Hartmann, S. Berger, R. Winter, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4977.
- [17] a) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4777.
- b) N. Matsumoto, Y. Motoda, T. Matsuo, T. Nakashima, N. Re, F. Dahan, J.- P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1165.
- c) O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 289.
- d) B. Hasenknopf, J.- M. Lehn, G. Baum. B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.
- [18] a) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53.
- b) M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457.
- c) K. Biradha, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2397.
- [19] a) S.- Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2665.

- b) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, 400, 52.
- c) M. Fujita, S.- Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2082.
- [20] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1681.
- [21] a) K. Funatsu, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1798.
- b) C. M. Drain, J.- M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- c) C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2344.
- d) R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422.
- e) E. Iengo, B. Milani, E. Zangrando, S. Geremia, E. Alessio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1096.
- [22] a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 509.
- b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, 398, 794.
- [23] B. Olenyuk, A. Fechtenkter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707.
- [24] a) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1535.
- b) M. Schweiger, S. Russell, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2556.
- c) A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5424.
- d) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3538.
- e) K.- M. Park, S.- Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2140.
- f) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 551.
- [25] X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, c. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2567.

- [26] S.- S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 171.
- [27] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904.
- [28] M. Ferrer, M. Mounir. O. Rossell, E. Ruiz, M. A. Maestro, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5890.
- [29] F. Würthner, A. Sautter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 445.
- [30] S.- S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1862.
- [31] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273.
- [32] M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 158.
- [33] S.- S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Organometallics* **2002**, 21, 685.
- [34] H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 616.
- [35] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
b) M. Fujita, S. Nagao, K. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1574.
- [36] P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, 13, 3776.
- [37] P. M. Stricklen, E. J. Vocko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2494.
- [38] P. J. Stang, V. V. Shdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9808.
- [39] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417.
- [40] R. V. Slone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 117, 221.
- [41] P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71.
- [42] P. D. Beer, F. Szemes, V. Balzani, C. M. Salà, M. G. B. Drew, S. W. Dent, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11864.
- [43] M. Inouye, K. Fujimoto, M. Furusyo, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1452.
- [44] S.- S. Sun, A. J. Lees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1687.

- [45] P. D. Beer, V. Timoshenko, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1755.
- [46] C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10438.
- [47] P. D. Beer, A. R. Graydon, L. R. Sutton, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2457.
- [48] C. R. Cooper, N. Spencer, T. D. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1365.
- [49] G. E. Koates, C. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1962**, 1787.
- [50] X. Hong, Y.- X. Weng, S.- M. Peng, C.- M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3155.
- [51] R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 411.
- [52] H. Werner, H. Otto, T. Ngo-Kha, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 123.
- [53] N. C. Payne, R. J. Puddephatt, R. Ravindranath, I. Treurnicht, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3167.
- [54] M. I. Bruce, M. J. Liddell, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 263.
- [55] C. M. Mitchell, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 102.
- [56] A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1384.
- [57] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **2000**, *19*, 2968.
- [58] X. Hong, K.- K. Cheung, C.- M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1867.
- [59] V. W.- W. Yam, S. W.- K. Choi, K.- K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3411.
- [60] V. W.-W. Yam, S. W.-K. Choi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4227.
- [61] B.-C. Tzeng, W.-C. Lo, C.-M. Che, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 181.
- [62] D. Li, X. Hong, W.- C. Lo, S.- M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2929.
- [63] R. J. Cross, M. F. Davidson, A. J. McLennan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C37.
- [64] T. E. Muller, D. M. P. Mingos, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1787.

- [65] V. W.- W. Yam, S. W.- K. Choi, K.- K. Cheung, *Organometallics* **1996**, *15*, 1734.
- [66] N. C. Payne, R. Ramachandran, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 6.
- [67] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, *Organometallics* **1993**, *12*, 3565.
- [68] M. J. Irwin, G. Gia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 51.
- [69] O. M. Abu-Salah, A. R. Al-Ohaly, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L159.
- [70] C.- M. Che, H. K. Yip, W.- C. Lo, S.- M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 887.
- [71] E. G. Perevalova, E. I. Smyslova, K. I. Grandberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1984**, 956.
- [72] A. Grohmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2107.
- [73] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894.
- [74] M. J. Irwin, L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1281.
- [75] O. M. Abu-Salah, *Polyhedron* **1992**, *11*, 951.
- [76] O. M. Abu-Salah, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 123.
- [77] O. M. Abu-Salah, M. S. Hussain, E. O. Schlemper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 212.
- [78] J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Abrisqueta, *Organometallics* **1997**, *16*, 5628.
- [79] J. Vicente, M. T. Chicote, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 1143.
- [80] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541.
- [81] B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 259.
- [82] Veure, per exemple:
- a) W. Lu, H. F. Xiang, N. Zhu, C. M. Che, *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.
- b) C. M. Che, H. Y. Chao, V. M. Miskowski, Y. Li, K. K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985.
- [83] a) S. J. Shieh, X. Hong, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3067.
- b) C. M. Che, H. K. Yip, W. T. Wong, T. F. Lai, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 177.
- c) H. Xiao, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3699.

- [84] T. E. Muller, S. W.-K. Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. W. W. Yam, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 209.
- [85] G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, *Organometallics* **1993**, 12, 4771.
- [86] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11.
b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391.
c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [87] a) B. C. Tzeng, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3978.
b) C. Hollatz, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8115.
- [88] C. King, J. C. Wang, M. N. I. Kham, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145.
- [89] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, F. Mendizábal, *Organometallics* **2000**, 19, 4985.
- [90] a) J. Li, P. Pyykko, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 586.
b) S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 319.
- [91] M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, F. Pina, J. C. Lima, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 82.
- [92] J. M. Forward, J. P., Jr. Fackler, Z. Assefa, In *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; D.M. Roundhill, J. P., Jr. Fackler Eds.; Plenum Press: New York, **1999**, p. 195-239.
- [93] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323.
- [94] A. Grohmann, H. Schmidbaur, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*. vol. 3, Pergamon, Oxford, **1995**, p. 1-56.
- [95] Veure, per exemple:
a) X. Hong, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3699.
b) V. W.-W. Yam, S. W. K. Choi, K. K. Cheung, *Organometallics* **1996**, 15, 1734.
- [96] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, K. M.-C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 3.
- [97] D. M. Mingos, R. Vilar, D. Raia, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 126.
- [98] A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 711.

- [99] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1409.
- [100] a) U. Blankat, W. P. J. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 27.
b) M. Bassetti, B. Floris, G. Illuminati, *Organometallics* **1985**, 4, 617.
c) A. P. Yurchenko, K. L. Moiseichuk, E. A. Dikumar, N. A. Zhukovscaya, Y. A. Ol'dekop, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 57, 2025 (*J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans)* **1987**, 57, 1812).
- [101] a) J. R. Johnson, W. L. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 469.
b) G. Eglinton, W. McCrae, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2295.
- [102] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439
- [103] C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, **1979**, Amsterdam, Elsevier, p. 291.
- [104] T. J. Colacot, R. J., Jr. Fair, W. J. Boyko, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1999**, 144.
- [105] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 2586.
- [106] P. J. Stang, D. H. Cao, G. T. Poulter, A. M. Arif, *Organometallics* **1995**, 14, 1110.
- [107] W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 659, 107.
- [108] R. Romeo, L. M. Scolaro, M. R. Plutino, A. Romeo, F. Nicolo, A. del Zotto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 629.
- [109] M. I. Bruce, K. Costuas, J.-F. Halet, B. C. Hall, P. J. Low, B. K. Nicholson, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 383.
- [110] H. A. Brune, M. Wiege, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch Teil B* **1984**, 39, 359.
- [111] T. J. Colacot, R. A. Teichman, R. Cea-Olivares, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. A. Toscano, W. J. Boyko, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 169.
- [112] T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann, H. A. Brune, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 1253.
- [113] T. Debaerdemaeker, R. Hohenadel, H. A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 265.

- [114] B. L. Edelbach, D. A. Vicic, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 4784.
- [115] T. Debaerdemaeker, H. P. Klein, M. Wiege, H. A. Brune, *Z. Naturforsch, Teil B* **1981**, *36*, 958.
- [116] K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- [117] W. Lu, N. Zhu, C.- M. Che, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 11.
- [118] W. J. Hunks, M. A. MacDonald, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2000**, *19*, 5063.
- [119] B. Flint, J.- J. Li, P. R. Sharp, *Organometallics* **2002**, *21*, 997.
- [120] J. Manna, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8731.
- [121] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11611.
- [122] A. Mayr, J. Guo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 921.
- [123] G. Pelzer, J. Herwig, W. Keim, R. Goddard, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ. Chem. Bull.)* **1998**, 933.
- [124] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519.
- [125] F. Estevan, A. García-Bernabé, P. Lahuerta, M. Sanaú, M. A. Ubeda, J. R. Galán-Mascarós, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 248.
- [126] R. D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 168.
- [127] a) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 575.
b) S. Ruettimann, G. Bernadelli, A. F. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 392.
c) D. Whang, K.- M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4899.
d) A. Burini, R. Bravi, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3158.
- [128] H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2699.

- [129] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538
- [130] F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2670.
- [131] J. K. Bera, P. Angaridis, F. A. Cotton, M. A. Petrukhina, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1515.
- [132] Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3967.
- [133] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3467.
- [134] Mesures realitzades pel grup del Prof. A. Tiripicchio, de la Universitat de Parma.
- [135] M. Fujita, J. Yakazi, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5589.
- [136] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897.
- [137] S. B. Langer, J. T. Hupp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 2222.
- [138] A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne, N. T. Gunlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademayer, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [139] M. H. Keefe, K. D. Benkstein, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201.
- [140] S.- S. Sun, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2445.
- [141] D. Xu, H. J. Murfee, W. E. Van der Veer, B. Hong, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 53.
- [142] M. Ohkita, T. Suzuki, K. Nakatani, T. Tsuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1454.
- [143] D. M. Ciurtin, N. G. Pschirer, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.- C. zur Loye, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2743.
- [144] L. Yang, K.- K. Cheung, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 26.
- [145] M.- Y. Choi, M. C. W. Chan, S.- M. Peng, K.- K. Cheung, C.- M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1259.
- [146] J.- L. Zuo, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1244.
- [147] J.- L. Zuo, F. Fabrizi de Biani, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 449.

- [148] M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2002**, 21, 4556.
- [149] V. W.- W. Yam, K. M.- C. Wong, S. H.- F. Chong, V. C.- Y. Lau, S. C.- F. Lam, L. Zhang, K.- K. Cheung, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 670, 205.