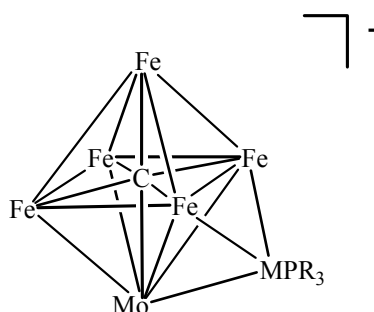


CAPÍTOL 5: *Conclusions*

CLÚSTERS

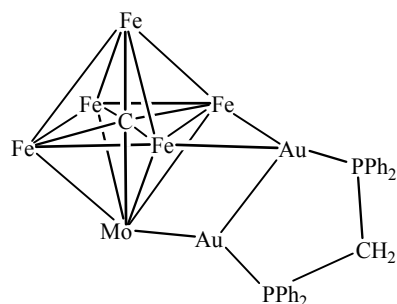
1.- La reacció del clúster dianiònic heteronuclear $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ amb els fragments electròfils MPR_3^+ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ i $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) dóna lloc a la formació de nous clústers metàl·lics amb l'estructura següent:



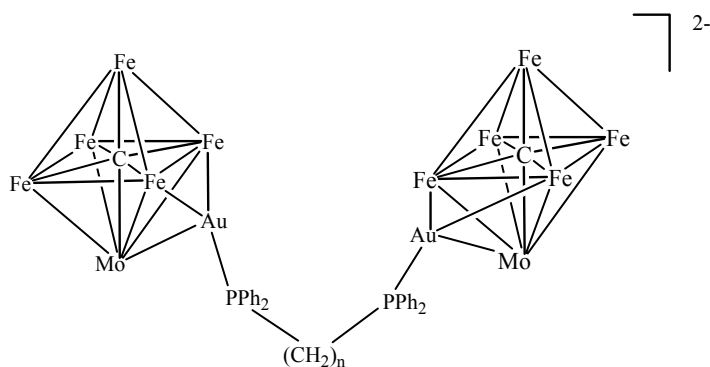
La resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X del compost **Ib** ($\text{M} = \text{Au}, \text{R} = \text{Me}$), demostra que la coordinació de l'electròfil es produeix per una cara triangular heteronuclear, Fe_2Mo , la qual cosa contrasta amb els resultats descrits quan el clúster de partida és el $[\text{Ru}_5\text{WC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$, on els electròfils s'uneixen per la cara homonuclear Ru_3 .

2.- En fer reaccionar el mateix clúster $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ amb derivats de mercuri del tipus ClHgm ($\text{m} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}^+, \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^+$), s'obtenen els nous compostos $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{Hgm}\}]^-$, en els qual es proposa, per similitud amb el cas anterior, que els grups entrants cofien la cara triangular Fe_2Mo .

3.- La reacció que es produeix entre el clúster $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]^{2-}$ i electròfils del tipus $\text{Au}_2(\text{difosfina})^{2+}$ dóna lloc a dos tipus de compostos diferents, en funció de la llargada de la difosfina. Gràcies a la resolució de l'estructura cristal·lina del compost **IIIa**, on la difosfina és la dppm, s'ha pogut determinar que el fragment $\text{Au}_2(\text{dppm})^{2+}$ s'uneix al clúster mitjançant un mode de coordinació $\mu_3\text{-}\eta^2$, el qual no té antecedents bibliogràfics:



Quan la difosfina és la dppe, dppp o dppb, els productes que s'obtenen són el resultat de la unió de la difosfina a una cara heteronuclear corresponent a dos clústers diferents:



n = 2 (dppe), 3 (dppp), 4 (dppb)

FOTOQUÍMICA

4.- S'han dut a terme estudis de luminiscència amb una família de poliamines lineals que contenen un grup antracè en posició terminal, per tal d'assajar el seu comportament com a models químics de transferència electrònica de diferents processos biològics. En valorar els compostos estudiats s'observa que en aquests sistemes tenen lloc processos de transferència electrònica, comparables amb els que es produeixen en els sistemes biològics.

5.- La intensitat d'emissió de compostos derivats de l'antracè amb una cadena poliamínica lineal, depèn del grau de protonació del compost, i disminueix en augmentar el valor del pH. Això es deu al fet que a pH àcids, els protons del medi s'uneixen als diferents nitrògens de les amines, i impedeixen l'efecte *quenching* que exerceix el parell d'electrons no enllaçants dels àtoms de nitrogen.

6.- Els compostos estudiats es poden emprar com a sensors per a reconèixer anions tal i com el complex de cobalt $K_3[Co(CN)_6]$, ja que, quan es troben en la seva forma totalment protonada a pH àcids, es poden establir interaccions febles entre els protons dels grups amina protonats, i els grups cianur del complex de cobalt.

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

7.- S'han sintetitzat els compostos organometàl·lics d'or(I) $[PPh_4][AuR_2]$ (R = 4-etinilpiridina, 4-etinilbenzotrilit, (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè) i de mercuri(II) HgR_2 (R = 4-etinilpiridina, (4-fenil)(4-piridil)acetilè, (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè) lineals, que contenen dos àtoms de nitrogen en les seves posicions terminals amb l'objectiu d'obtenir compostos supramoleculars mitjançant reaccions d'autoensamblatge.

8.- L'estudi de luminiscència fet per als complexos d'or, mostra que els compostos $[Au(C\equiv CpyH)_2]^+$ (**1AH**) i $[Au(C\equiv CpyMe)_2]^+$ (**1A'**) són fosforescents, mentre que els compostos $[Au(C\equiv CC_6H_4C\equiv Cpy)_2]^-$ (**3A**) i $[Au(C\equiv CC_6H_4C\equiv CpyH)_2]^+$ (**3AH**) són fluorescents.

9.- S'han preparat per primera vegada els compostos $[M(OTf)_2(\text{difosfina})]$ (M = Pd, Pt per difosfina = depe; M = Pd per difosfina = dppbz), $[Pt(dppp)(4\text{-etinilbenzotrilit})_2]$, $[M(dppp)(4\text{-etinilpiridina})_2](OTf)_2$ (M = Pd, Pt), $[Pt((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(dppp)]$,

[Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppf)], [Pt((4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)], els quals, juntament amb altres complexos anàlegs descrits prèviament a la bibliografia, s'han fet reaccionar en processos d'autoensamblatge.

La determinació de l'estructura cristal·lina del compost [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)] ha permès confirmar que els lligands units a l'àtom de platí que contenen un àtom de nitrogen en posició terminal, es troben situats a aproximadament 90° entre si, i que per tant, el compost té la disposició adequada per a reaccionar amb altres cantonades i formar quadrats moleculars.

10.- S'ha sintetitzat i caracteritzat el compost $[\{Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)_2(dppp)\}_2\{Pd(dppf)\}_2](OTf)_4$ en fer reaccionar la cantonada [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂(dppp)] amb la cantonada [Pd(OTf)₂(dppf)].

11.- Les reaccions de l'aresta orgànica $pyC\equiv CC\equiv Cpy$ amb diferents cantonades del tipus [M(OTf)₂(difosfina)] donen lloc, en general, a un equilibri entre un quadrat i un triangle moleculars. Aquest equilibri es pot desplaçar cap a la formació d'una o altra espècie com a majoritària, segons diferents factors com són la concentració del metall en la solució i la temperatura. També s'ha comprovat que els diferents elements que constitueixen els reactius de partida (el metall, la difosfina i l'aresta) són factors molt importants per a la formació del triangle o el quadrat.

12.- Un estudi de luminiscència amb els macrocicles sintetitzats ha mostrat que tan sols els compostos **(1bL)₃** i **(3bL)₃** són fluorescents. Aquests compostos s'han emprat com a amfitrions en processos de reconeixement dels anions PF₆⁻ i OTf⁻, els quals han estat monitoritzats analitzant les variacions de la fotoluminiscència de les solucions corresponents.

13.- La reacció de l'aresta [PPh₄][Au(C≡Cpy)₂] amb el compost [Re(2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) en una relació molar 1:2 dóna lloc, de forma inesperada, a un procés de transmetal·lació del

ligand 4-etinilpiridina, de manera que s'obté el producte $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{OTf})$.

14.- S'han sintetitzat els compostos organometàl·lics d'or de fórmula general $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21})]$ que contenen una cadena alifàtica llarga enllaçada al grup isonitril i se n'ha investigat el possible comportament com a cristalls líquids. El resultat ha estat positiu quan $\text{R} = 4\text{-etinilpiridina}$ i $4\text{-etinilbenzonitril}$ i negatiu quan $\text{R} = (4\text{-etinilfenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè}$.