



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Disseny, síntesi i estudi d'entitats supramoleculares de Au, Pd i Pt

Albert Gutierrez i Currius

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**Disseny, síntesi i estudi d'entitats
supramoleculars de Au, Pd i Pt**

Albert Gutiérrez i Currius

TESI DOCTORAL

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorat de: **Química Inorgànica Molecular**

Bienni 2005-2007

**Disseny, síntesi i estudi d'entitats
supramoleculars de Au, Pd i Pt**

Memòria presentada per Albert Gutiérrez i Currius
per optar al grau de Doctor per la Universitat de
Barcelona.

Barcelona, abril de 2009

MONTSERRAT FERRER GARCÍA, Professora
Titular del Departament de Química Inorgànica de la
Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que el treball titulat *Disseny,
síntesi i estudi d'entitats supramoleculars de Au, Pd i
Pt* que presenta Albert Gutiérrez i Currius per aspirar
al grau de Doctor en Química, ha estat realitzat sota la
seva direcció al Departament de Química Inorgànica
de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, abril de 2009

Dra. Montserrat Ferrer García

JAUME GRANELL SANVICENTE, Catedràtic
del Departament de Química Inorgànica de la
Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat el tutor responsable
dels estudis de doctorat d'Albert Gutiérrez i Currius
dins del programa de doctorat de Química Inorgànica
Molecular durant el bienni 2005-2007.

Barcelona, abril de 2009

Dr. Jaume Granell Sanvicente

Per a vosaltres, Josep, M^o Carme i Sergi

És en els últims passos del camí quan arriba l'hora d'escriure les línies que esdevindran les més llegides d'aquest treball.

No sempre és senzill saber agrair tota l'ajuda que un rep, així que intentaré fer-ho breument i el millor possible.

Gràcies a la Dra. Montserrat Ferrer, per la direcció d'aquesta tesi i per tot el temps i dedicació que ha invertit en fer-la realitat.

A tots els membres del grup, els presents i els que n'han format part durant aquests anys. *Merci* per l'ajuda, la paciència, pels ànims, per la constància, per l'afecte i *sobretot* per compartir la vida amb mi.

Agradecer al Dr. Carlos Peinador la oportunitat de haber formado parte del grupo durante unos meses. Gracias a la gente del laboratorio por hacerme sentir como en casa y poder *vivir como galego*.

A la "colla", concepte *indivisible i ampli* que engloba a la majoria de les persones que formen part del meu món i que el defineixen al mateix temps. Gràcies per estar sempre en els moments importants i en els difícils, us ha tocat aguantar-me.

A tu Petita, l'energia que desprens m'ha proporcionat l'empenta i calor necessàries per a dur a terme aquest treball.

Gràcies a tots, i als que després d'aquesta etapa junts seguim i seguirem...

ÍNDIX

Introducció	1
Capítol 1. Síntesi de subunitats de Au(I) acetilè	11
1.1.- Introducció	11
1.2.- Síntesi i caracterització de compostos acetilènics polinuclears de Au(I) amb piridina terminal	14
1.2.1.- Síntesi i caracterització de compostos acetilènics binuclears de Au(I) amb pont difosfina.....	14
1.2.2.- Síntesi i caracterització de compostos acetilènics tri i tetranuclears de Au(I) amb pont tri i tetrafosfina	22
1.3.- Estudi de les estructures cristal·lines dels compostos acetilènics polinuclears de Au(I) amb piridina terminal	26
1.4.- Estudi del les propietats fotofísiques dels compostos acetilènics polinuclears de Au(I) amb piridina terminal	36
1.4.1.- Introducció	36
1.4.2.- Estudi dels espectres d'absorció.....	39
1.4.3.- Estudi dels espectres d'emissió.....	43
1.5.- Assajos de reaccions d'autoassemblatge.....	48
1.6.- Síntesi i caracterització de compostos acetilènics polinuclears de Au(I) amb bipyridina terminal.....	49
1.7.- Estudi del les propietats fotofísiques dels compostos acetilènics polinuclears de Au(I) amb bipyridina terminal	61
1.7.1.- Estudi dels espectres d'absorció.....	61
1.7.2.- Estudi dels espectres d'emissió.....	63
1.8.- Bibliografia	66

Capítol 2. Síntesi de subunitats de Au(I) fluorades	73
2.1.- Introducció	73
2.2.- Síntesi i caracterització de compostos binuclears de Au(I) amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina terminal.....	78
2.3.- Síntesi i caracterització de compostos tri i tetranuclears de Au(I) amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina terminal.....	87
2.4.- Bibliografia	91
Capítol 3. Síntesi de supramolècules fluorades.....	93
3.1.- Introducció	93
3.2.- Síntesi de les cantonades i l'aresta orgànica fluorada (A) per a la formació de polígons moleculars homometàl·lics	100
3.2.1.- Síntesi i caracterització de polígons moleculars homometàl·lics	106
3.2.1.1.- Caracterització de l'equilibri quadrat i triangle moleculars mitjançant RMN de ^1H i ^{19}F	108
3.2.1.2.- Caracterització de l'equilibri quadrat i triangle moleculars mitjançant espectrometria de masses d'alta resolució	123
3.2.1.3.- Estudi mitjançant RMN de ^1H DOSY d'una solució de (1aA)₄/(1aA)₃	129
3.2.2.- Reconeixement molecular	135
3.3.- Síntesi i caracterització de metal·lomacrocicles heterometàl·lics.....	138
3.3.1.- Caracterització dels metal·lomacrocicles heterometàl·lics mitjançant RMN de ^1H , ^{31}P i ^{19}F	143
3.3.2.- Caracterització dels metal·lomacrocicles heterometàl·lics mitjançant espectrometria de masses d'alta resolució	152
3.3.3.- Estudi de les estructures cristal·lines dels metal·lomacrocicles heterometàl·lics	157

3.3.4.- Estudi de modelització molecular	165
3.4.- Poliedres moleculars heterometàl·lics	169
3.5.- Bibliografia	170
Capítol 4. Síntesi de polígons moleculars amb subunitats monoquaternitzades	179
4.1.- Introducció	179
4.2.- Síntesi i caracterització de polígons moleculars homometàl·lics	182
4.2.1.- Síntesi i caracterització de les subunitats	182
4.2.2.- Síntesi i caracterització dels polígons moleculars de Pd	186
4.2.2.1.- Polígon molecular (5aZ) ₂ ·4PF ₆ ·4OTf	186
4.2.2.2.- Polígon molecular (5a'Z) ₂ ·8NO ₃	190
4.2.3.- Síntesi i caracterització dels polígons moleculars de Pt	193
4.2.3.1.- Polígon molecular (5bZ) ₂ ·4PF ₆ ·4OTf	193
4.2.3.2.- Polígon molecular (5b'Z) ₂ ·8NO ₃	195
4.3.- Compostos d'inclusió, reconeixement molecular	196
4.3.1.- Determinació de l'estequiometria d'associació	198
4.3.2.- Estudi dels compostos d'inclusió en dissolvent orgànic	201
4.3.3.- Estudi dels compostos d'inclusió en medi aquós	203
4.4.- Bibliografia	208
Capítol 5. Síntesi de metal·lomacrocicles amb unitats Pd al·lil	211
5.1.- Introducció	211
5.2.- Síntesi de les subunitats angulars de Pd al·lil per a la formació de metal·lomacrocicles	215
5.2.1.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles amb unitats Pd al·lil	220
5.2.2.- Estudi del comportament dinàmic en solució	224
5.3.- Bibliografia	232

Capítol 6. Part experimental	235
6.1.- General.....	235
6.2.- Tècniques de caracterització	236
6.2.1.- Espectroscòpia d'infraroig	236
6.2.2.- Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear	236
6.2.3.- Espectrometria de masses	237
6.2.4.- Anàlisis elementals	237
6.2.5.- Difracció de raigs X.....	237
6.2.6.- Estudis fotofísics.....	238
6.2.7.- Càlculs teòrics.....	239
6.3.- Síntesi i caracterització dels compostos polinuclears de Au(I) amb piridina terminal.....	240
6.3.1.- Síntesi i caracterització dels compostos binuclears de Au(I) amb pont difosfina.....	240
6.3.2.- Síntesi i caracterització del $[\text{Au}(\text{dppbz})_2][\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (I)	245
6.3.3.- Síntesi i caracterització dels compostos polinuclears de Au(I) amb pont tri i tetrafosfina.....	246
6.3.4.- Síntesi i caracterització del $[\text{Au}(\text{tetraphosph})_2]_n[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (M)	249
6.4.- Síntesi i caracterització dels compostos polinuclears de Au(I) amb bipyridina terminal	250
6.5.- Síntesi i caracterització dels compostos polinuclears de Au(I) amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina	254
6.5.1.- Síntesi i caracterització del $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$	254
6.5.2.- Síntesi i caracterització dels compostos binuclears fluorats de Au(I) amb pont difosfina.....	255
6.5.3.- Síntesi i caracterització dels compostos polinuclears fluorats de Au(I) amb pont tri i tetrafosfina	258

6.6.- Síntesi i caracterització de l'aresta orgànica 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè (A)	260
6.7.- Síntesi i caracterització de polígons moleculars homometàl·lics amb l'aresta orgànica A	262
6.8.- Síntesi i caracterització de metal·lomacrocicles heterometàl·lics.....	269
6.8.1.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles derivats del compost binuclear fluorat de Au(I) amb lligand pont dppm (R).....	269
6.8.2.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles derivats del compost binuclear fluorat de Au(I) amb lligand pont dppet (U).....	273
6.8.3.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles derivats del compost binuclear fluorat de Au(I) amb lligand pont dppb (V).....	277
6.8.4.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles derivats del compost binuclear fluorat de Au(I) amb lligand pont dppph (W)	282
6.9.- Síntesi i caracterització de les subunitats orgàniques monoquaternitzades	288
6.10.- Síntesi i caracterització dels polígons moleculars amb subunitats monoquaternitzades	290
6.11.- Síntesi i caracterització dels compostos d'inclusió	294
6.12.- Síntesi i caracterització de la fosfina 4-(4-piridil)fenildifenilfosfina (PN2)	302
6.13.- Síntesi i caracterització de les subunitats angulars al·líquies de Pd(II)	304
6.14.- Síntesi i caracterització dels metal·lomacrocicles amb la subunitat angular al·lítica de Pd(II) PdPN1	306
6.15.- Bibliografia	308
Conclusions	311
Annex	315

ABREVIATURES

μ s	microsegon
A	absorbància
acac	acetilacetonat
amu	unitat de massa atòmica
bipy	2,2'-bipiridina
br	senyal ample
calc.	calculat
COD	cis-cis-1,5-ciclooctadiè
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
d	doblet
dd	doblet de doblets
DEPT	<i>Distorsioneless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
dm	doblet de multiplets
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
dppa	1,2-bis(difenilfosfino)acetilè
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butà
dppbz	1,2-bis(difenilfosfino)benzè
dppdph	4,4'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)età
dppet	<i>trans</i> -1,2-bis(difenilfosfino)età
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè
dpph	1,6-bis(difenilfosfino)hexà
dppip	2,2'-bis(difenilfosfino)propà
dppm	<i>bis</i> (difenilfosfino)metà
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propà
EI	<i>Electron Impact</i>
en	etilendiamina
eq	equivalent
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
FAB	<i>Fast Atom Bombardement</i>
FT	<i>Fourier-Transform</i>
GIAO	<i>Gauge Invariant Atomic Orbital</i>

Abreviatures

HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
Hz	hertz
ICR	<i>Ion-Cyclotron Resonance</i>
IGLO-II	<i>Individual Gauge for Localized Orbitals</i>
IR	Infraroig
<i>J</i>	constant d'acoblament
<i>m-</i>	meta-
m	multiplet
m/z	relació massa/càrrega
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser-Desorption Ionization</i>
Me	metil
Me ₂ bipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
MS	Espectrometria de masses
NaOAc	acetat de sodi
n-BuLi	n-butil liti
NICS	<i>Nucleus Independent Chemical Shift</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
<i>o-</i>	orto-
OTf ⁻	trifluorometanosulfonat (triflat, CF ₃ SO ₃ ⁻)
<i>p-</i>	para-
<i>p</i> -cimè	<i>para</i> -isopropilmetilbenzè
PCy ₃	triciclohexilfosfina
Ph	fenil
ppm	parts per milió
PPN	Ph ₃ P=N=PPh ₃
py	piridina
py-C ₆ F ₄ -py	1,4- <i>bis</i> (4-piridil)-2,3,5,6-tetrafluorobenzè
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
RT	temperatura ambient
S	estat electrònic singlet
s	singlet
<i>sh</i>	<i>shoulder</i> (espatlla)
T	estat electrònic triplet
t	triplet

Abreviatures

${}^t\text{Bu}_2\text{bipy}$	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipiridina
tetraphos	tetra(difenilfosfino)età
tetraphosph	1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè
thf	tetrahidrofuran
tht	tetrahidrotiofè
TMS	tetrametilsilà
TOCSY	<i>Total Correlation Spectroscopy</i>
TOF	<i>Time-Of-Flight</i>
t_{pseu}	pseudotriplet
triphos	1,1,1- <i>tris</i> (difenilfosfinometil)età
triphosph	1,3,5- <i>tris</i> (difenilfosfino)benzè
τ	temps de vida d'una espècie luminiscent
ε	coeficient d'extinció

Introducció

INTRODUCCIÓ

Després de molts anys on els químics es centraven en l'estudi de les interaccions entre àtoms com a únic camí per obtenir noves molècules, fa relativament poc temps que es va començar a adquirir interès en l'anàlisi de les interaccions intermoleculares. Fou així com a finals de la dècada dels seixanta va aparèixer el concepte anomenat Química Supramolecular. Probablement es podrien considerar els treballs del Professor *Lehn*, que anys més tard varen estar reconeguts amb el Premi Nobel de Química juntament amb els Professors *Cram* i *Pedersen*, com pioners en aquest camp.

Lehn va definir la Química Supramolecular com "la química més enllà de les molècules". La Química Supramolecular estudia la unió entre molècules i per tant, els enllaços intermoleculares, ja que en el fons l'objectiu final que es persegueix és poder controlar-los. Així mateix, en aquest camp, resulta essencial la naturalesa de les forces intermoleculares, que consisteixen en interaccions no-covalents i són, normalment, forces del tipus enllaç d'hidrogen, forces de Van der Waals i forces electrostàtiques.

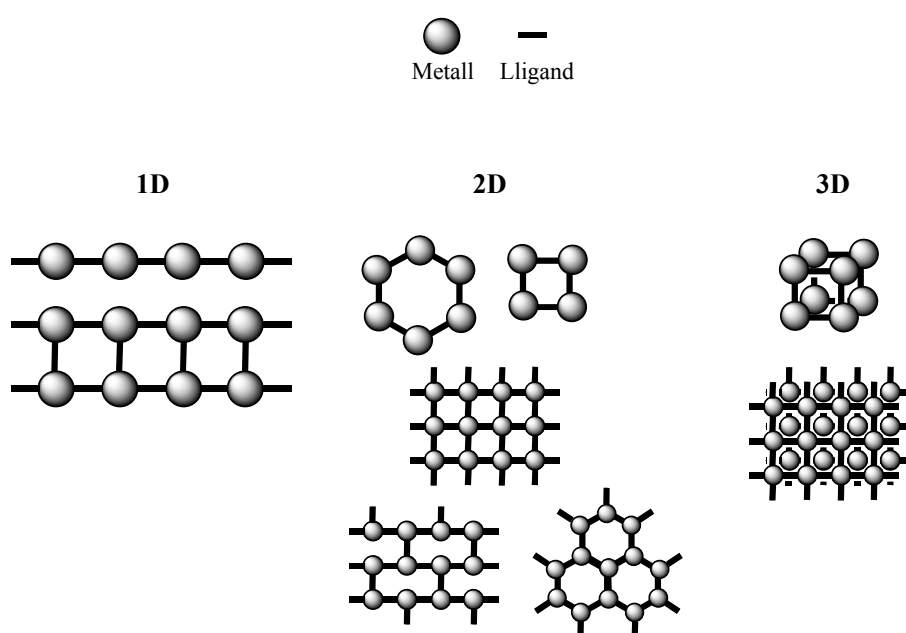
El concepte de Química Supramolecular va obrir un nou camp on confluïrien els interessos de moltes disciplines de la química com la Química Inorgànica, la Química Orgànica, la Química Física, etc. i d'altres branques de la ciència com l'Enginyeria de Materials, la Bioquímica, la Nanotecnologia, etc. Aquest ampli ventall de possibilitats ha estat degut a les múltiples aplicacions trobades i postulades per aquest tipus de compostos.

Al llarg dels últims anys, l'ús de centres metàl·lics i determinats lligands orgànics ha demostrat ésser una eina molt útil a l'hora de dissenyar noves molècules de diferents formes i mides que arriben amb facilitat a l'escala nanomètrica.

La introducció dels enllaços de coordinació per unir molècules ha esdevingut un gran avenç dintre aquesta àrea. En aquest tipus d'enllaços i en les seves possibilitats per a generar agregats supramoleculares es centrarà aquesta introducció.

Basant-se en l'apropiada combinació de certes molècules, denominades "blocs de construcció", es pot induir la formació d'estructures previsibles sobre la premissa de certes consideracions geomètriques, termodinàmiques, cinètiques i dinàmiques, que intervenen en la unió d'aquests "blocs de construcció".

Per exemple, els cations metàl·lics es poden coordinar a lligands bifuncionals lineals per generar una varietat d'arquitectures finites i infinites, de diferent dimensionalitat, depenent de la geometria i nombre de coordinació del metall (esquema 1). A part, si es consideren totes les possibles combinacions i permutacions que es podrien aconseguir introduint nous lligands bi i polidentats amb posicions de coordinació situades a diferents angles d'enllaç i emprant diversos centres metàl·lics, el nombre d'estructures possibles creix enormement.



Esquema 1.

Per aconseguir aquestes espècies es necessari disposar de dos tipus de “blocs de construcció”; els blocs *acceptors* que són ions metàl·lics o compostos de coordinació amb posicions làbils i els *donadors* que són lligands dissenyats amb un nombre de posicions d'enllaç adequades per a poder coordinar-se als acceptors.

Es poden preparar supramolècules mitjançant el procediment tradicional de síntesi en diferents passos, tot i que normalment és un procés llarg i amb rendiments baixos, o mitjançant el mètode de l'*Autoassemblatge* (*self-assembly*). L'Autoassemblatge, tal com el

va definir *Whitesides*, és “la unió espontània de molècules en agregats perfectament estructurats, estables i units de forma no-covalent”.¹

Aquesta unió entre els “blocs de construcció” consta, bàsicament, de dos passos. El primer consisteix en seleccionar i sintetitzar els blocs de construcció, fent ús del mètodes sintètics tradicionals. En el segon pas es produeix la unió entre els dos components mitjançant la formació d'enllaços no covalents entre ells, i donant lloc així a la formació de la supramolècula.

Paral·lelament al concepte de l'autoassemblatge, *Balzani* va definir un concepte molt útil i complementari que consisteix en utilitzar “blocs de construcció” que contenen metalls de transició (metal·lolligands). Aquesta estratègia permet construir supramolècules gràcies a la coordinació de metal·lolligands que actuen com a acceptors i/o donadors. L'ús d'aquests lligands possibilita l'obtenció d'espècies polinuclears homo i heterometàl·liques. Així doncs, mitjançant l'autoassemblatge d'aquestes subunitats es poden obtenir metal·lomacrocicles de diferents geometries i dimensions amb interessants propietats degudes, en gran part, a la presència de més centres metàl·lics.

Cal dir que la síntesi artificial de supramolècules mitjançant l'autoassemblatge presenta grans avantatges respecte els mètodes de síntesi tradicionals. Primerament, és un mètode altament convergent que redueix el número de passos sintètics respecte als procediments tradicionals. Segon, és ràpid i el producte final es forma fàcilment ja que les interaccions no covalents s'estableixen quasi de forma immediata. I tercer, l'equilibri entre productes i reactius fa que el producte final no contingui defectes i per tant origina rendiments alts.

El factor més important que s'ha de considerar en el disseny de supramolècules és la geometria dels “blocs de construcció”, ja que aquest fet determinarà la forma final de la molècula. Altres aspectes rellevants, com ja s'ha comentat, es refereixen a factors termodinàmics (estabilitat dels enllaços intermoleculars que condicionaran la formació de l'espècie supramolecular), cinètics (els blocs de construcció han de ser suficientment làbils per a que la formació tingui lloc en un termini curt de temps) i dinàmics (els blocs de construcció han de posseir un rigidesa estructural adequada perquè s'origini la supramolècula prevista amb la geometria corresponent).

En funció del tipus essencial d'estructura formada, es poden descriure dos grans grups. Les Supramolècules discretes (helicats, catenans, rotaxans, metal·lomacrocicles, etc.) i les Supramolècules infinites (polímers de coordinació).














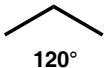




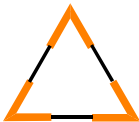



En aquesta introducció es presenten exemples representatius dels anomenats metal·lomacrocicles, ja que en aquest treball es descriurà la síntesi d'aquest tipus d'estructures supramoleculares.

Els metal·lomacrocicles són macrocicles que es caracteritzen per presentar geometries senzilles, definides i que contenen diferents metalls en la seva estructura. Des d'un punt de vista únicament geomètric, la construcció de metal·lomacrocicles requereix l'elecció de "blocs de construcció" amb centres reactius adequats (acceptor i donador) per a què s'estableixin enllaços. Les subunitats o "blocs de construcció" es poden classificar en dos grans tipus: Les **subunitats angulars (cantonades)** que són compostos amb posicions de coordinació situades entre si amb angles compresos entre els 60° i 120° , i les **subunitats lineals (arestes)** que són compostos amb posicions de coordinació situades a 180° .

En funció de la geometria de les subunitats assemblades es poden trobar tres tipus de formes geomètriques: poligonals, polièdriques i "*pseudopoligonals 3D*".

La síntesi de supramolècules on la forma s'aproxima a un polígon requereix unir subunitats que presentin dues posicions d'enllaç.

Dintre la gran varietat de geometries que es poden formar, els triangles moleculars són els polígons més simples. La formació d'un triangle molecular es pot aconseguir combinant una subunitat lineal amb una altra angular de 60° . Es descriuen exemples d'aquest tipus d'estructures aïllades, tot i que en moltes ocasions es troben en equilibri amb les molècules quadrades que resulten ser termodinàmicament més estables.^{2,3} Altrament, per a la síntesi dels quadrats moleculars es necessiten subunitats lineals per a combinar-les amb d'altres d'angulars amb posicions de coordinació situades a 90° , o bé, la combinació de dues subunitats angulars diferents amb posicions d'enllaç a 90° (esquema 2).

	 60°	 90°	 108°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 108°					
 120°					
 180°					

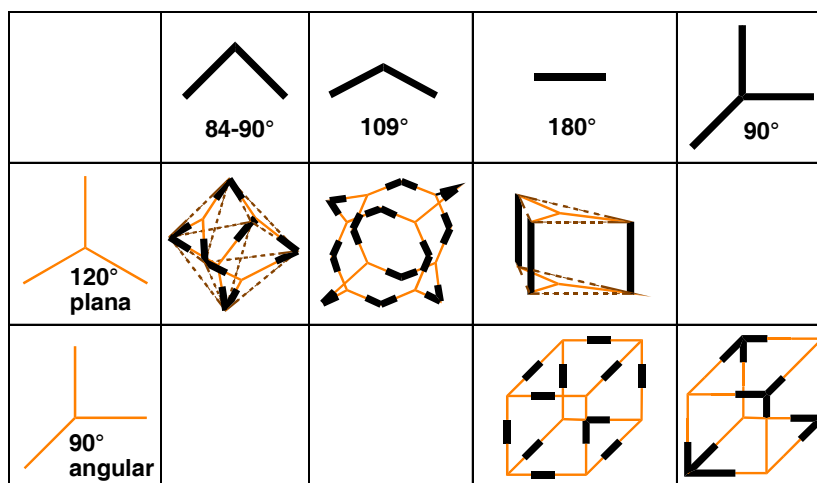
Esquema 2.

La construcció i aplicacions d'aquests polígons moleculars fou iniciada a principis de la dècada dels 90⁴ i continua en l'actualitat, tal com s'observa en la bibliografia més recent on es descriu la síntesi de triangles,⁵⁻⁹ quadrats⁹⁻¹³ i de les dues espècies en equilibri.^{3,14,15}

Altres exemples de polígons moleculars com els pentàgons¹⁶, hexàgons¹⁷⁻¹⁹ i rombes¹⁸⁻²⁰ són menys nombrosos, tot i que en els últims anys continuen apareixent treballs i estudis sobre aquestes supramolècules.

Un segon tipus de metal·lomacrocicles que mereixen atenció són el poliedres moleculars, altrament coneguts com a "caixes moleculars" per la seva forma geomètrica. Per generar aquestes supramolècules tridimensionals és necessari que almenys una de les subunitats que s'assemblen sigui angular i presenti tres o més posicions d'enllaç. En l'esquema 3 es mostren les subunitats o "blocs de construcció" necessaris per preparar algunes supramolècules tridimensionals de geometria polièdrica, seguint els mateixos criteris

utilitzats per a l'obtenció de supramolècules bidimensionals. Aquest tipus d'estructures es continuen sintetitzant tot i la complexitat que presenten, tal com es descriu en la bibliografia actual.²¹⁻³⁰



Esquema 3.

El nombre, naturalesa i geometries possibles del tercer grup, anomenat “*pseudopolígons 3D*”, és més ampli i és fa difícil poder generalitzar una “llibreria molecular”³¹ com en el cas dels metal·lomacrocicles poligonals i polièdrics. Aquest conjunt engloba una gran varietat d'espècies on almenys una de les subunitats constituents és un “bloc de construcció” amb una geometria menys definida que les subunitats angulars i lineals, anteriorment comentades en els esquemes 2 i 3, degut a la flexibilitat i/o disposició no planar que pot adoptar. Així doncs, dintre aquest subgrup es poden trobar supramolècules anàlogues als triangles,³²⁻³⁶ quadrats,³⁷⁻³⁹ hexagons,⁴⁰ etc., que s'acaben de descriure, però amb la particularitat que els seus àtoms metàl·lics no es disposen en un mateix pla.

El treball descrit en aquesta memòria ha tingut com a objectiu la construcció de metal·lomacrocicles utilitzant “blocs de construcció” que prèviament s'han dissenyat, sintetitzat i caracteritzat.

Així doncs, s'han preparat dos tipus de subunitats donadores: subunitats orgàniques i subunitats organometàl·liques (metal·lolligands).

Els blocs angulars acceptors (cantonades) emprats han estat centres planoquadrats de pal·ladi i platí amb dues posicions *cis* bloquejades per lligands bidentats nitrogen o fòsfor donadors.

Amb la intenció d'ampliar el coneixement en el disseny de noves subunitats per a reaccions d'autoassemblatge així com en l'estudi de processos de reconeixement molecular, part d'aquest treball, es va realitzar durant una estada de 3 mesos en el Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña al grup dirigit pel Dr. J.M. Quintela i pel Dr. Carlos Peinador.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312-1319.
- (2) Zangrando, E.; Casanova, M.; Alessio, E. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 4979-5013.
- (3) Weilandt, T.; Troff, R. W.; Saxell, H.; Rissanen, K.; Schalley, C. A. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7588-7598.
- (4) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5645-5647.
- (5) Champin, B.; Sartor, V.; Sauvage, J. P. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1048-1054.
- (6) Tzeng, B. C.; Kuo, J. H.; Lee, Y. C.; Lee, G. H. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 2515-2521.
- (7) Willison, S. A.; Krause, J. A.; Connick, W. B. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1258-1260.
- (8) Zheng, Y. R.; Yang, H. B.; Northrop, B. H.; Ghosh, K.; Stang, P. J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 4706-4711.
- (9) Uehara, K.; Kasai, K.; Mizuno, N. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 2563-2570.
- (10) Rang, A.; Engeser, M.; Maier, N. M.; Nieger, M.; Lindner, W.; Schalley, C. A. *Chemistry a European Journal* **2008**, *14*, 3855-3859.
- (11) Rang, A.; Nieger, M.; Engeser, M.; Lutzen, A.; Schalley, C. A. *Chemical Communications* **2008**, 4789-4791.
- (12) Kieltyka, R.; Englebienne, P.; Fakhoury, J.; Autexier, C.; Moitessier, N.; Sleiman, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10040.
- (13) Zhao, S. B.; Wang, R. Y.; Wang, S. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3092-3093.
- (14) Hollo-Sitkei, E.; Tarkanyi, G.; Parkanyi, L.; Megyes, T.; Besenyei, G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 1573-1583.

- (15) Sun, Q. F.; Wong, K. M. C.; Liu, L. X.; Huang, H. P.; Yu, S. Y.; Yam, V. W. W.; Li, Y. Z.; Pan, Y. J.; Yu, K. C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 2142-2154.
- (16) Jiang, H.; Lin, W. B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11286-11297.
- (17) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gavina, P.; Marti-Gastaldo, C.; Romero, F. M.; Tatay, S. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 5197-5203.
- (18) Yang, H. B.; Ghosh, K.; Zhao, Y.; Northrop, B. H.; Lyndon, M. M.; Muddiman, D. C.; White, H. S.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 839-841.
- (19) Ghosh, K.; Yang, H. B.; Northrop, B. H.; Lyndon, M. M.; Zheng, Y. R.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5320-5334.
- (20) Yang, H. B.; Hawkrigde, A. M.; Huang, S. P. D.; Das, N.; Bunge, S. D.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2120-2129.
- (21) Ghosh, S.; Mukherjee, P. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 316-319.
- (22) Hiraoka, S.; Sakata, Y.; Shionoya, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10058-10059.
- (23) Kikuchi, T.; Murase, T.; Sato, S.; Fujita, M. *Supramolecular Chemistry* **2008**, *20*, 81-94.
- (24) Mattsson, J.; Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Suess-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics* **2008**, *27*, 4346-4356.
- (25) Yamauchi, Y.; Yoshizawa, M.; Fujita, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5832-5833.
- (26) Chen, C. L.; Zhang, J. Y.; Su, C. Y. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2997-3010.
- (27) Han, Y. F.; Jia, W. G.; Lin, Y. J.; Jin, G. X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 546-550.

- (28) Caskey, D. C.; Yamamoto, T.; Addicott, C.; Shoemaker, R. K.; Vacek, J.; Hawkrigde, A. M.; Muddiman, D. C.; Kottas, G. S.; Michl, J.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7620-7628.
- (29) Yang, H. B.; Ghosh, K.; Northrop, B. H.; Stang, P. J. *Organic Letters* **2007**, *9*, 1561-1564.
- (30) Vacek, J.; Caskey, D. C.; Horinek, D.; Shoemaker, R. K.; Stang, P. J.; Michl, J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7629-7638.
- (31) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 853-907.
- (32) Kang, H. J.; Noh, T. H.; Jin, J. S.; Jung, O. S. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 5528-5530.
- (33) Diaz, P.; Tovilla, J. A.; Ballester, P.; Benet-Buchholz, J.; Vilar, R. *Dalton Transactions* **2007**, 3516-3525.
- (34) Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 694-700.
- (35) Heo, J.; Jeon, Y. M.; Mirkin, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7712-7713.
- (36) Teo, P. L.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A. *Chemical Communications* **2007**, 2225-2227.
- (37) Gomez, L.; Company, A.; Fontrodona, X.; Ribas, X.; Costas, M. *Chemical Communications* **2007**, 4410-4412.
- (38) Ohashi, M.; Yagyu, A.; Yamagata, T.; Mashima, K. *Chemical Communications* **2007**, 3103-3105.
- (39) Zhang, F.; Morawitz, T.; Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *Dalton Transactions* **2007**, 4594-4598.
- (40) Yates, C. R.; Benitez, D.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F. *Organic Letters* **2007**, *9*, 2433-2436.

Capítol 1.- Síntesi de subunitats de Au(I) acetilè

1.1.- INTRODUCCIÓ

En els últims anys s'ha incrementat considerablement l'interès per la química dels complexos acetilènics de Au(I), degut principalment a les seves capacitats catalítiques,¹ al seu comportament d'òptica no-lineal,²⁻⁴ a les idònies propietats com a cristalls líquids^{5,6} així com també a les propietats fotoemissives de les pròpies molècules i dels seus agregats.⁷⁻¹³ També cal mencionar que han estat emprats com a parts funcionals en el disseny de dispositius òptics gràcies a les seves característiques luminescents.¹⁴

A més, la poca congestió estèrica al voltant del metall i l'habilitat que té el centre metàl·lic de Au(I) per a formar interaccions Au...Au, té com a conseqüència que aquests complexos acetilènics de Au(I) siguin bons candidats per a la síntesi d'una àmplia varietat d'estructures supramoleculares¹⁵ com poden ser polímers¹⁶⁻¹⁹ (figura 1.1), macrocicles²⁰⁻²³ (figura 1.2), catenans²⁴⁻²⁷ (figura 1.3), oligòmers organometàl·lics, etc.

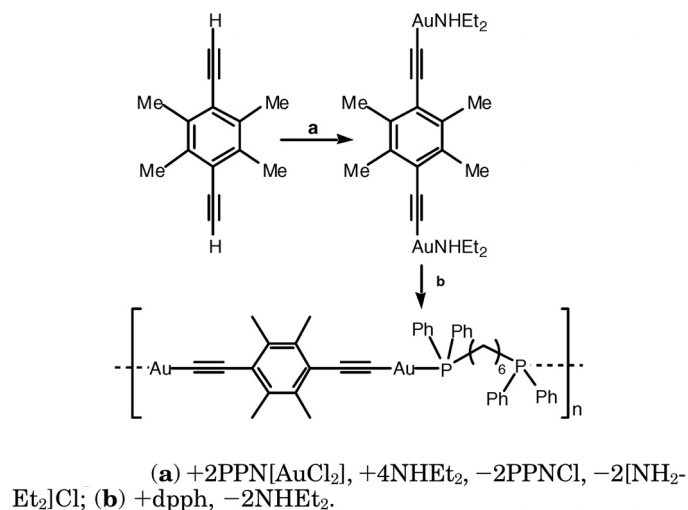


Figura 1.1.- Síntesi d'un polímer descrit per *Vicente i col·laboradors*.¹⁹

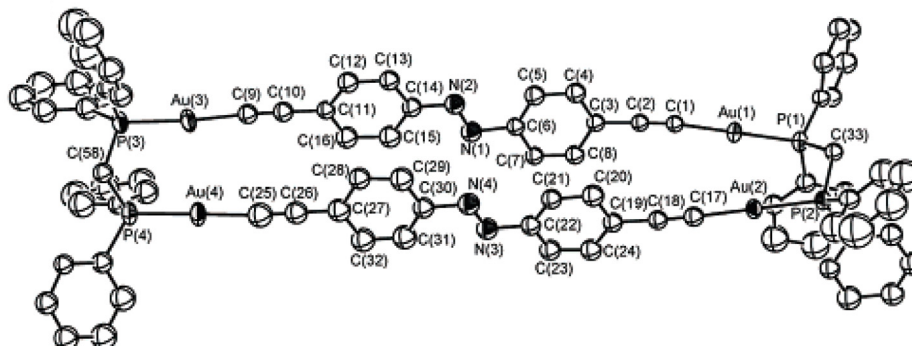


Figura 1.2.- Estructura cristal·lina corresponent al macrocicle descrit per Yam i col·laboradors.²²

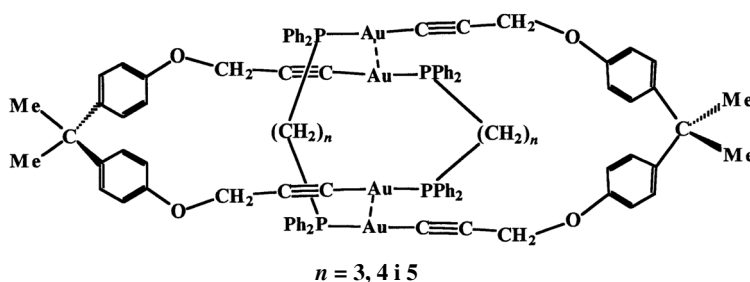


Figura 1.3.- Exemples de catenans descrits per Puddephatt i col·laboradors.¹⁵

Un camí inexplorat per a construir entitats supramoleculares que continguin aquests tipus de subunitats és el d'utilitzar compostos acetilènics de Au(I) amb un punt d'unió addicional. Dintre aquest context, la introducció de fragments 4-etinilpiridina ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$) als complexos acetilènics d'or permet l'obtenció de subunitats amb un elevat potencial com a "blocs de construcció" en la síntesi de macrocicles i/o polímers heterometal·lics.

Tot i que s'han descrit recentment compostos amb etinilpiridina i monofosfines [Au(C≡CC₅H₄N)(fosfina)] (fosfina = PPh₃,²⁸ PCy₃²⁹), no es troben en la bibliografia treballs que emprin compostos amb polifosfines, tot i les enormes possibilitats que proporcionen aquest derivats de Au(I). Encara més, la incorporació de fragments acetilènics de Au(I) dintre d'estructures supramoleculares que continguin cavitats, ofereix la possibilitat d'emprar les propietats emissives que posseeixen per utilitzar aquestes entitats com a sensors en processos de reconeixement molecular.

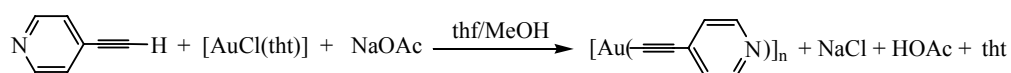
Així doncs, s'han escollit una sèrie de polifosfines per preparar di, tri i tetraacetilè derivats de Au(I) amb característiques adequades per a ser utilitzats com a metal·lolligands politòpics en reaccions d'autoassemblatge.

En els compostos obtinguts s'ha mantingut constant la unitat de Au(I) acetilè mentre que s'ha anat variant la llargada i/o naturalesa de la cadena carbonada de les polifosfines, la qual cosa ha permès correlacionar aquests paràmetres amb l'existència o no d'interaccions Au...Au intra- i/o intermoleculares. D'altra banda, s'ha realitzat un estudi sistemàtic de les propietats fotofísiques d'aquests compostos amb la finalitat de trobar correlacions entre les propietats observades i l'existència d'interaccions aurofíliques.

1.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS ACETILÈNICS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB PIRIDINA TERMINAL

El mètode utilitzat per a l'obtenció d'aquests compostos consisteix en sintetitzar inicialment el polímer $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$ i seguidament trencar-lo mitjançant la reacció amb la fosfina desitjada.

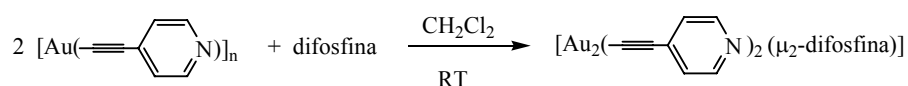
En una primera etapa (esquema 1.1) es dissol la 4-etinilpiridina ($NC_5H_4C\equiv CH$) en thf/MeOH (1:1) a temperatura ambient juntament amb la quantitat equimolar de $[AuCl(tht)]$ i un excés de NaOAc. Passats uns 30 minuts, precipita un sòlid groc-verd que correspon al polímer $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$. Aquest es filtra i es renta diverses vegades amb MeOH i thf per tal d'eliminar les possibles restes del lligand tetrahidrotiofè.



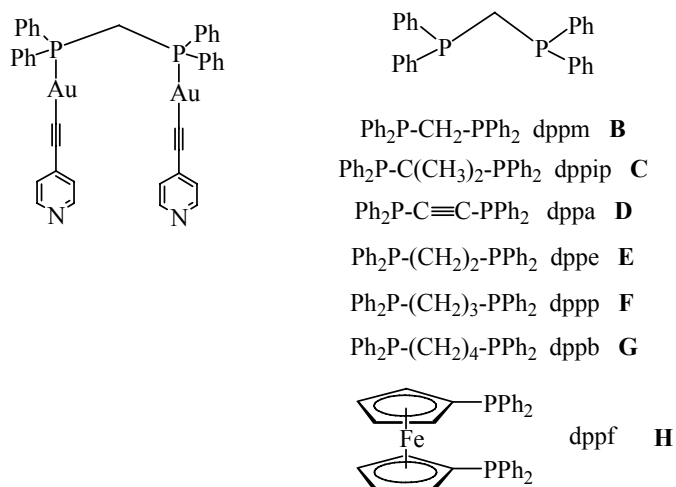
Esquema 1.1.

1.2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS ACETILÈNICS BINUCLEARS DE Au(I) AMB PONT DIFOSFINA

La formació dels corresponents compostos binuclears (esquema 1.3) té lloc agitant una suspensió del polímer en CH_2Cl_2 durant 2 hores en presència de la quantitat estequiomètrica de difosfina (esquema 1.2).



Esquema 1.2.



Esquema 1.3.

La reacció se segueix per RMN de ^{31}P . En tots els casos, l'aparició d'un únic senyal a desplaçaments més grans respecte a la difosfina lliure confirma la coordinació d'aquesta al centre metàl·lic, tal com es mostra en la figura 1.4 per al compost $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (C).

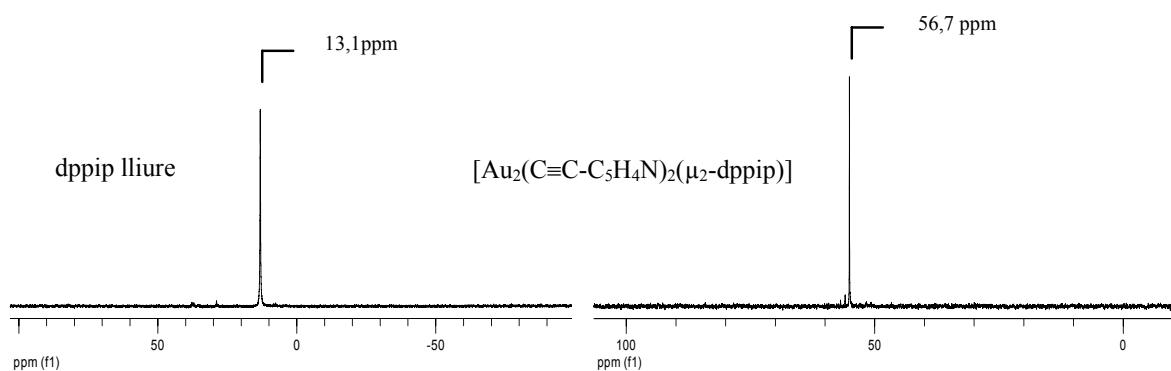


Figura 1.4.- RMN de ^{31}P de control de la dppip lliure i formant part del complex $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (C).

Una vegada s'acaba la reacció, es filtra la suspensió resultant a través de cel·lita i s'obté una dissolució incolora excepte per al compost derivat del ferrocè (**H**), per al que s'obté una dissolució taronja. La posterior recristal·lització en diclororometà/hexà dona lloc a la formació, en tots els casos, de sòlids cristal·lins amb bons rendiments.

Els compostos sintetitzats s'han caracteritzat mitjançant RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , IR, espectrometria de masses ESI(+) i anàlisi elemental.

Els espectres d'IR enregistrats evidencien la formació dels complexos. En tots ells, s'observa una banda sobre 2120 cm^{-1} que correspon a la freqüència de vibració del triple enllaç unit a l'àtom d'or (figura 1.5). Aquesta banda es troba desplaçada entre 5 i 20 cm^{-1} cap a freqüències més altes respecte a la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del lligand 4-etinilpiridina. 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.

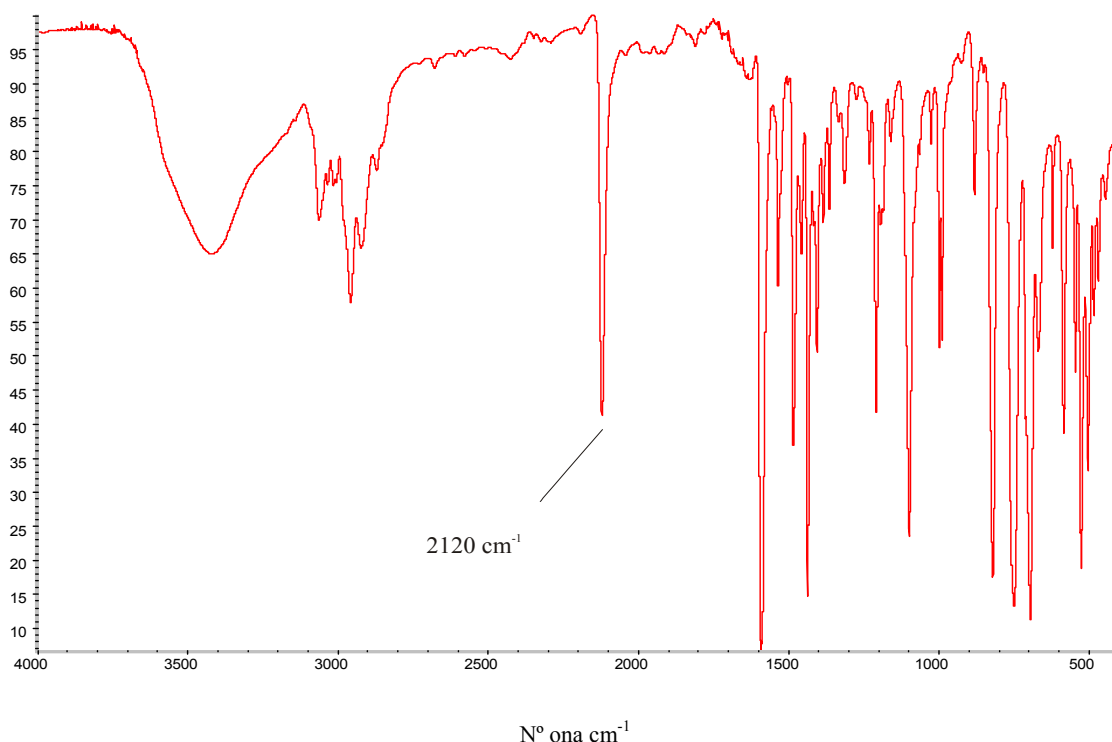


Figura 1.5.- Espectre d'IR del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppp})]$ (**F**).

Els espectres de RMN de ^1H enregistrats mostren els senyals dels protons H_α i H_β de les piridines així com els senyals corresponents a les fosfines. Tanmateix no s'observen variacions respecte als desplaçaments dels mateixos protons piridínics del lligand orgànic 4-etinilpiridina sense coordinar als àtoms d'or. Respecte als senyals corresponents als protons de les difosfines, aquests es desplacen cap a camps més baixos en enllaçar-se la fosfina al centre metàl·lic.

A tall d'exemple, la figura 1.6 mostra l'espectre RMN de ^1H del compost derivat de la dppf (**H**), on s'observen els senyals corresponents als dos tipus de protons no equivalents de les piridines i també els senyals dels protons $\text{H}_{2,5}$ i $\text{H}_{3,4}$ de l'anell ciclopentadiè del grup ferrocè, tot i que no s'observen els acoblaments entre ells.

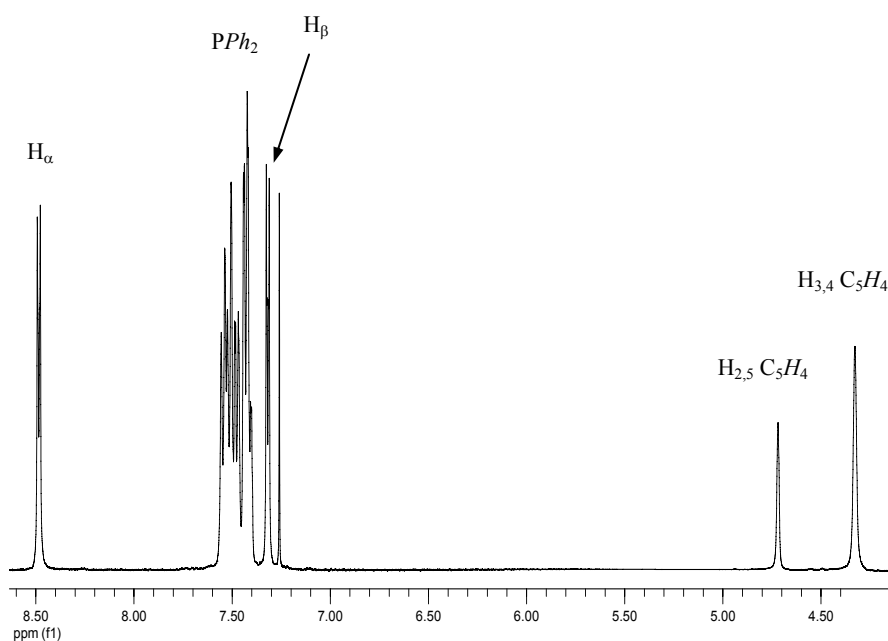


Figura 1.6.- Espectre de RMN de ^1H en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppf})]$ (**H**).

En els espectres de RMN de ^{13}C s'observen els carbonis acetilènics units a l'or com dos conjunts de senyals que es van poder assignar correctament en realitzar experiments bidimensionals de RMN HSQC de ^1H - ^{13}C i HMBC de ^1H - ^{13}C .

En l'espectre de RMN HSQC ^1H - ^{13}C del compost $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**G**) (figura 1.7) s'observen les correlacions a distàncies curtes. D'aquesta forma, combinat amb la informació que ens proporciona el RMN HMBC ^1H - ^{13}C (figura 1.8), que mostra els pics creuats corresponents a distàncies llargues, es poden assignar els carbonis del grup acetilè, els C_α i C_β de la piridina terminal així com els C_o , C_m i C_p dels fenils de les difosfines.

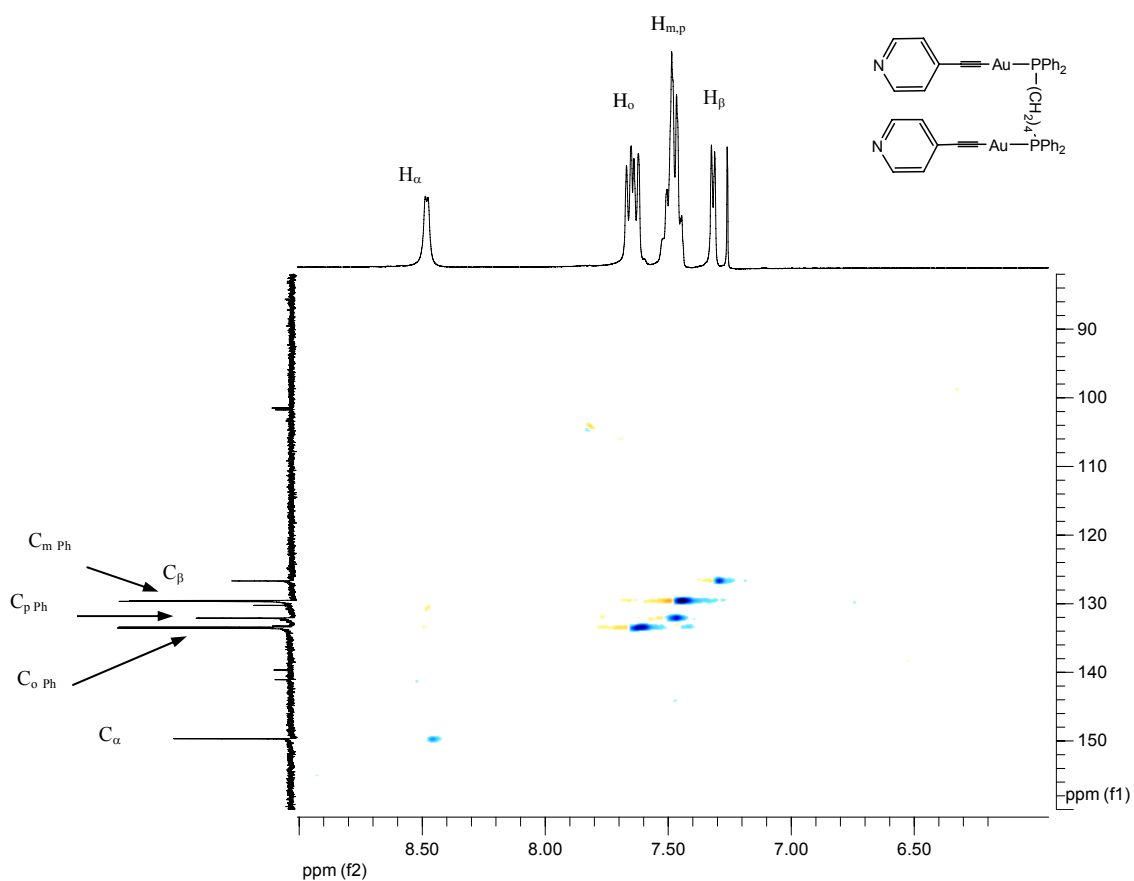


Figura 1.7.- Ampliació de l'espectre de RMN HSQC de ^1H - ^{13}C en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**G**).

Així, es troba que els carbonis acetilènics més pròxims als àtoms de Au (P-Au-C≡C) apareixen a desplaçaments pròxims als 140 ppm mentre que els senyals dels carbonis més allunyats (P-Au-C≡C) apareixen als voltants de 100 ppm.

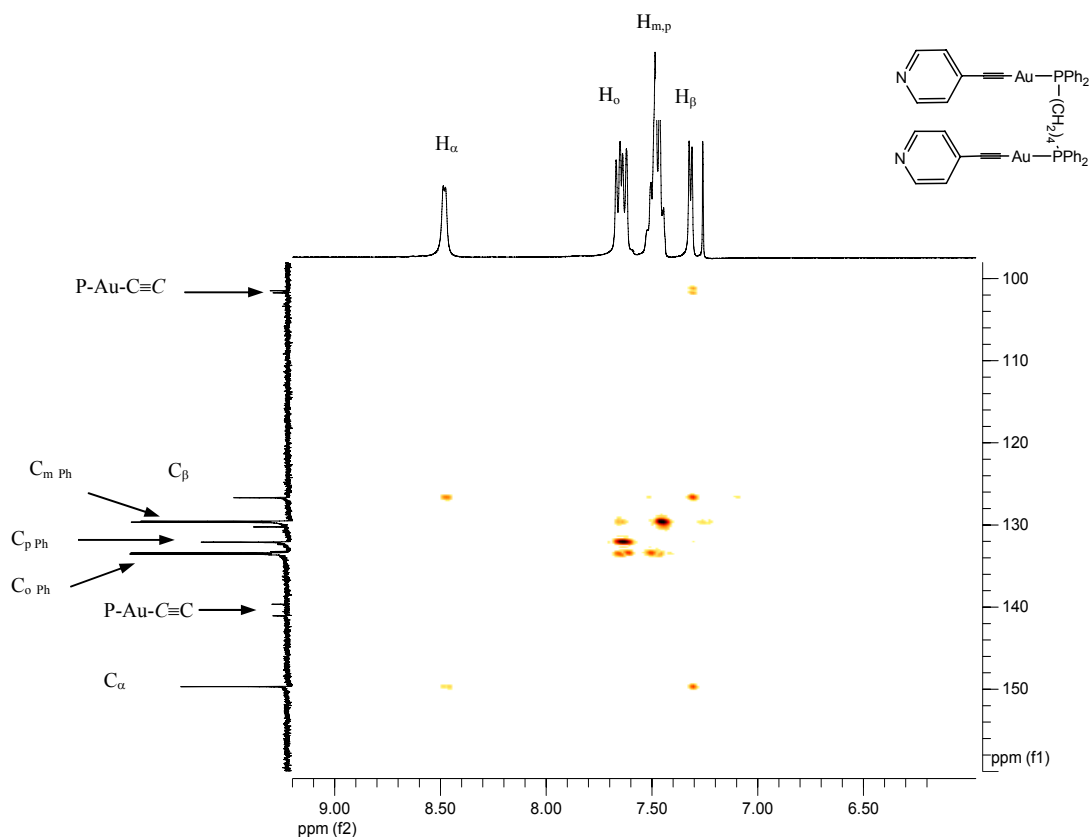


Figura 1.8.- Ampliació de l'espectre de RMN HMBC de ^1H - ^{13}C en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**G**).

Cal dir que en la majoria dels compostos, els senyals corresponents als carbonis acetilènics presenten acoblaments amb els àtoms veïns de ^{31}P ($J \approx 140$ Hz i $J \approx 20$ Hz respectivament). Aquests, apareixen com a dobles en els derivats de la dppp, dppb i dppf o com a senyals corresponents a un sistema d'spin AXX' ($\text{A} = ^{13}\text{C}$; $\text{X} = \text{X}' = ^{31}\text{P}$) per als compostos amb dppm i dppip. Per tal d'obtenir les constants d'acoblament d'aquests sistemes de segon ordre s'han realitzat simulacions mitjançant el programa gNMR 4.1 per

als derivats de la dppm i dppip. A tall d'exemple, la figura 1.9 mostra els senyals de RMN de ^{13}C dels carbonis del grup acetilè del compost $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (**C**).

Els desplaçaments i constants d'acoblament són de l'ordre d'altres compostos, ja descrits en la bibliografia, que contenen la unitat $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$.^{19,29,30}

Pel que fa als fenils dels derivats de la dppm i dppip s'observen també multiplets o triplets corresponents als àtoms de carboni *orto*-, *meta*- i *ipso*-. Aquests efectes de segon ordre en aquest tipus de compostos es poden atribuir a la gran constant d'acoblament ^{31}P - ^{31}P i/o a l'existència d'interaccions intramoleculares en solució.³¹

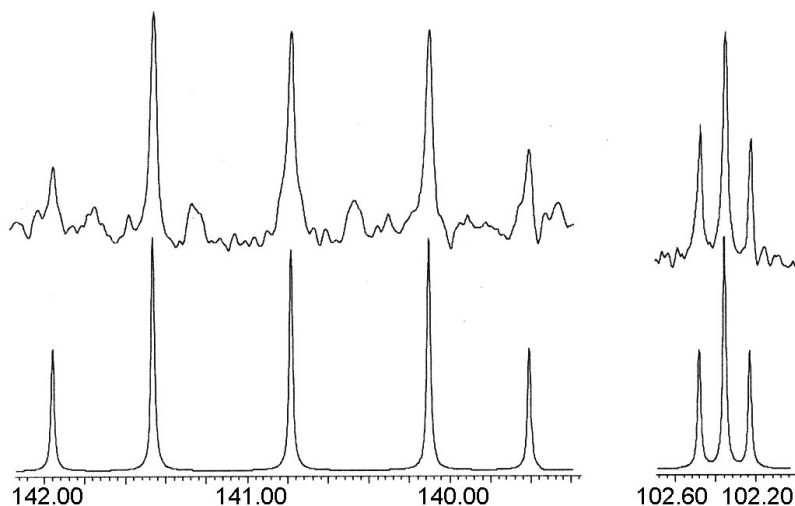


Figura 1.9.- Ampliació del RMN de ^{13}C en CDCl_3 dels senyals corresponents a $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$ (esquerra) i $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$ (dreta). A dalt els senyals experimentals i a baix l'espectre simulat per al compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (**C**).

En els espectres de masses ESI(+) (figura 1.10) apareixen els senyals corresponents a les espècies $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ i $[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, sent el pic més intens en tots els casos, el pertanyent a l'espècie diprotonada doblement carregada.

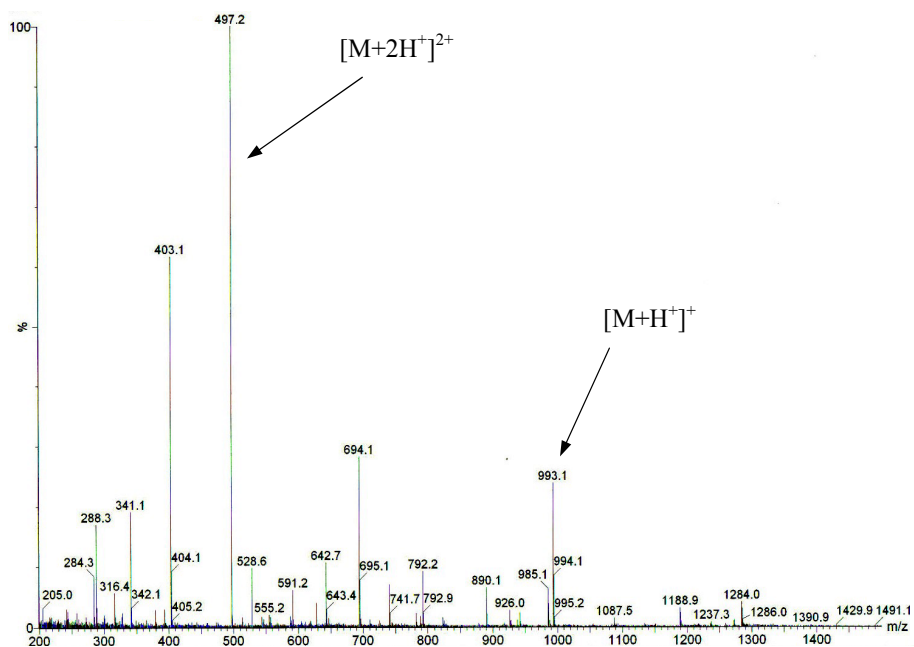
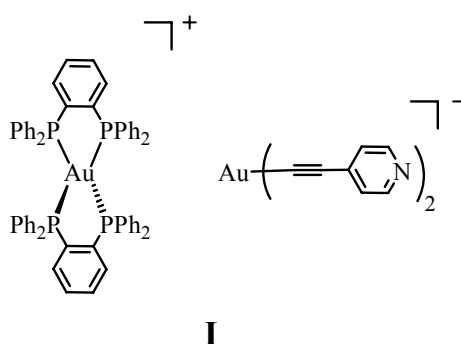


Figura 1.10.- Espectre de masses ESI(+) del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (**D**).

A diferència de les difosfines utilitzades fins ara, si es tracta el polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ amb la difosfina dppbz en relació molar $\geq 1:1$, emprant la mateixa metodologia, s'obté el compost iònic $[\text{Au}(\text{dppbz})_2][\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (**I**) (esquema 1.4).



Esquema 1.4.

Tot i que la part catiònica conté un àtom de Au en un entorn tetraèdric, l'anió és un compost diacetilènic lineal de Au(I) obtingut recentment en el nostre grup de recerca.³²

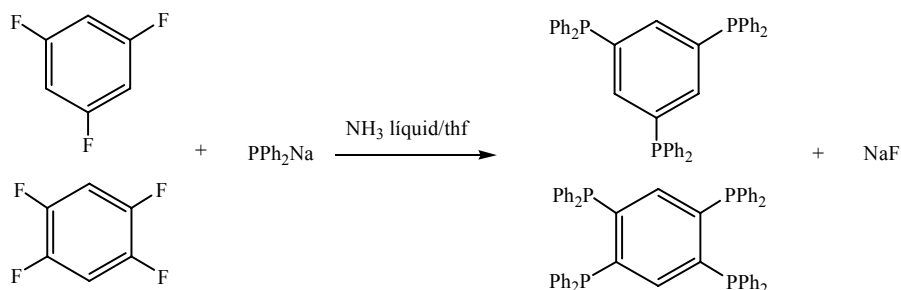
El compost (**I**) s'ha caracteritzat mitjançant RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P, IR, anàlisi elemental i espectrometria de masses ESI, observant-se amb aquesta última tècnica tant els pics corresponents al catió [Au(dppbz)₂]⁺ (*m/z* = 1089,2) com a l'anió [Au(C≡CC₅H₄N)₂]⁻ (*m/z* = 401,3).

Aquest comportament anòmal ja ha estat observat en un compost anàleg obtingut a partir de la difosfina dppm i el polímer [Au(C≡CC₆H₅)]_n, on enlloc d'obtenir-se l'espècie binuclear [Au₂(C≡CC₆H₅)₂(μ₂-dppm)] es genera l'espècie trinuclear [Au₃(C≡CC₆H₅)₂(dppm)₂][Au(C≡CC₆H₅)₂].³³

1.2.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS ACETILÈNICS TRI I TETRANUCLEARS DE Au(I) AMB PONT TRI I TETRAFOSFINA

Amb la intenció d'ampliar les possibilitats de coordinació i poder construir compostos supramoleculars de majors dimensions, es va pensar en utilitzar la 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età (triphos), 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè (triphosph), la tetra(difenilfosfino)metà (tetraphos) i 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè (tetraphosph) tot seguint la mateixa metodologia que s'acaba de descriure per als compostos binuclears de Au(I) (esquema 1.2).

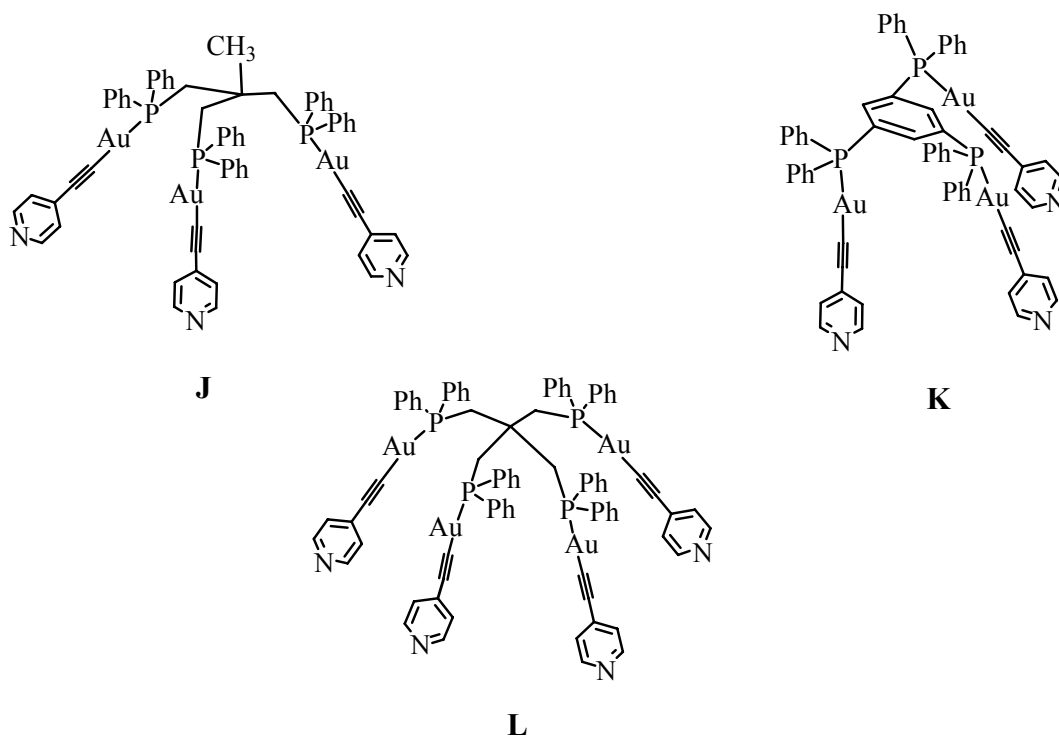
Així doncs, es varen sintetitzar les fosfines 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè i 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè emprant la metodologia descrita en la bibliografia,³⁴ i la tetrafosfina tetra(difenilfosfino)metà seguint el treball realitzat per *Schmidbaur i col·laboradors*.³⁵ Per obtenir les fosfines derivades de l'anell benzè es parteix del derivat 1,3,5-trifluorobenzè o el 1,3,4,5-tetrafluorobenzè i mitjançant la substitució dels àtoms de fluor pels grups PPh₂⁻ en NH₃ líquid/thf s'aconsegueixen les corresponents fosfines amb rendiments mitjans del 60% (esquema 1.5).



Esquema 1.5.

Pel que fa a la tetrafosfina tetra(difenilfosfino)metà, s'utilitza el mateix camí de síntesi, però partint del derivat bromat en comptes del precursor amb fluors. La corresponent substitució en NH₃ líquid/thf de l'halogen pel grup PPh₂⁻ origina novament l'espècie desitjada amb un rendiment similar als obtinguts per a les anteriors fosfines.

Així, a partir d'una suspensió del polímer [Au(C≡CC₅H₄N)]_n en CH₂Cl₂ i després d'addicionar les fosfines (triphos i triphosph) en relació molar (3:1) o bé la tetra(difenilfosfino)metà en relació molar (4:1) s'obtenen, després d'agitar durant 2 hores, unes suspensions que es filtren a través de celita per a donar lloc a unes solucions incolores. La posterior recristal·lització en diclorometà/hexà origina sòlids cristal·lins (esquema 1.6). Aquestes reaccions han estat controlades per RMN de ³¹P i el productes obtinguts han estat caracteritzats mitjançant les tècniques habituals.



Esquema 1.6.

A tall d'exemple, en la figura 1.11 es mostra l'espectre de RMN de ^{13}C del compost **J** amb els senyals corresponents als diferents àtoms de carboni presents a la molècula.

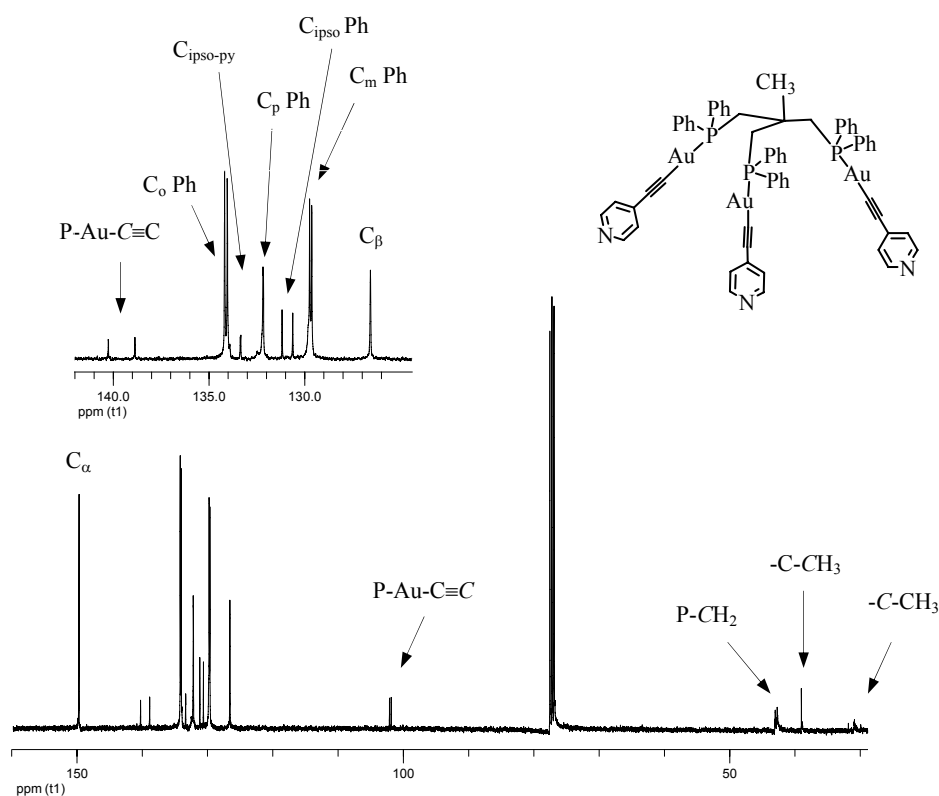
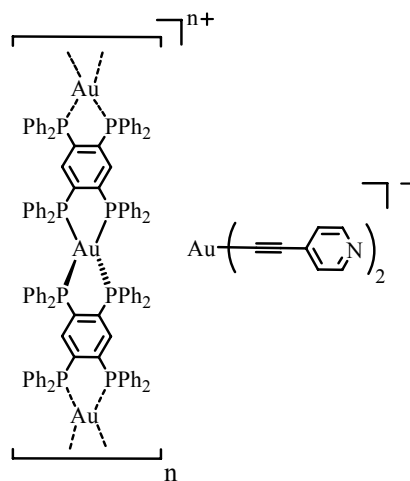


Figura 1.11.- Espectre de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compost trinuclear $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (**J**).

Cal destacar que quan es realitza la síntesi per obtenir el compost tetranuclear derivat de la 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè amb el polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ en CH_2Cl_2 i en relació molar (4:1), s'obté un sòlid groc bastant insoluble. Per analogia amb el compost $[\text{Au}(\text{dppbz})_2][\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (**I**) anteriorment descrit i juntament amb les dades experimentals (part del polímer no reacciona) i espectroscòpiques (observant la integració relativa dels protons H_α en l'espectre de RMN de ^1H així com el desplaçament del senyal de RMN de ^{31}P) s'assigna a un complex on la part catiònica polimeritza i l'espècie aniónica és novament el compost lineal $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^-$ (esquema 1.7).



M

Esquema 1.7.

El compost **M** s'ha caracteritzat mitjançant les tècniques habituals RMN de ^1H , ^{31}P , IR, anàlisi elemental i gràcies a la combinació de l'espectrometria de masses ESI(+) i ESI(-) s'han pogut observar els pics corresponents a l'espècie $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2+2\text{H}^+]^+$ ($m/z = 403,0$) i a l'anió $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^-$ ($m/z = 401,3$).

1.3.- ESTUDI DE LES ESTRUCTURES CRISTAL·LINES DELS COMPOSTOS ACETILÈNICS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB PIRIDINA TERMINAL

Amb la idea d'explorar com la naturalesa i llargada de la cadena carbonada de les diferents fosfines utilitzades en aquest treball pot influir en l'existència d'interaccions aurofíliques intra i/o intermoleculars en estat sòlid, s'ha realitzat un estudi sistemàtic de les estructures cristal·lines d'una sèrie de compostos derivats de les difosfines dppip (**C**), dppa (**D**), dppe (**E**), dppp (**F**) i dppb (**G**) i la triphos (**J**) de les quals s'han pogut obtenir monocristalls adequats per a la difracció de raigs X. Els paràmetres de cel·la d'aquests compostos es troben descrits en la taula 1.1.

Compost	C	D	E	F	G	J
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Monoclínic	Triclínic	Monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a (Å)	11,315(5)	12,546(7)	12,622(9)	26,381(15)	8,692(5)	14,102(6)
b (Å)	14,579(16)	12,882(5)	13,086(13)	6,845(4)	12,475(5)	14,755(6)
c (Å)	22,790(5)	12,987(7)	14,774(4)	23,218(7)	13,937(5)	33,292(7)
α (°)	81,34(4)	87,34(3)	112,61(4)	90	65,24(2)	90
β (°)	82,50(3)	70,99(3)	93,52(4)	117,64(2)	75,72(3)	100,201(3)
γ (°)	71,70(6)	61,330(2)	114,42(6)	90	71,00(3)	90
V (Å ³)	3515(4)	1725,8(15)	1979(2)	3714(3)	1286,8(10)	6818(4)

Taula 1.1.- Paràmetres de cel·la de les estructures cristal·lines estudiades en aquest apartat.

La cel·la unitat del derivat de la dppip (C) (un carboni sp^3 entre els dos àtoms de fòsfor de la difosfina) mostra dues molècules similars tot i que independents amb uns contactes intramoleculars $Au\cdots Au$ de 3,237(2) i 3,235(2) Å (figura 1.12).

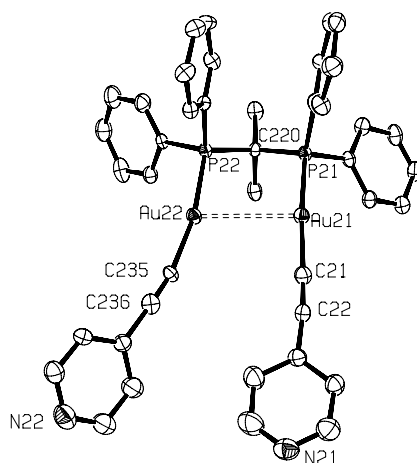


Figura 1.12.- Estructura molecular del compost $[Au_2(C\equiv CC_5H_4N)_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (C) (només es representa una molècula).

Aquestes distàncies (taula 1.2) són més llargues que les descrites en la bibliografia per als compostos $[\text{Au}_2(\mu_2\text{-dppip})_2]^{2+}$ (2,9275(10) Å),³⁶ $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PN}(n\text{Pr})\text{PPh}_2)]$ (2,8404(8) Å),¹³ $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PN}(n\text{Pr})\text{PPh}_2)]$ (3,0708(7) Å),¹³ $[\text{Au}_2(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,0121(7) Å),³⁷ $[\text{Au}_2[\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{OC}_5\text{H}_9)]_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,0353(3) Å),³⁸ $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,154(1) Å),³⁹ i $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,163(1) Å)⁴⁰ i més curtes que les dels compostos $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,331(1) Å)⁴¹ i $[\text{Au}_2(\text{CH}_3)_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (3,251(1) Å).³⁹

Au(21)⋯Au(22)	3,235(2)	P(21)-Au(21)-C(21)	174,1(3)
Au(21)-P(21)	2,284(3)	Au(21)-C(21)-C(22)	175,2(9)
Au(21)-C(21)	2,007(10)	P(22)-Au(22)-C(235)	169,2(3)
Au(22)-P(22)	2,280(3)	Au(22)-C(235)-C(236)	169,3(9)
Au(22)-C(235)	2,039(8)	C(21)-Au(21)⋯Au(22)	92,2(3)
C(21)-C(22)	1,195(12)	P(21)-Au(21)⋯Au(22)	91,63(8)
C(235)-C(236)	1,147(12)	C(235)-Au(22)⋯Au(21)	107,3(2)
		P(22)-Au(22)⋯Au(21)	83,45(7)
		P(21)-C(220)-P(22)	109,2(4)

Taula 1.2.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost **C**.

Els angles de torsió Au-P-P'-Au observats (7,81 i 6,55°) indiquen una disposició paral·lela de les unitats -Au(C≡CC₅H₄N) amb angles diedres entre els anells piridínics terminals de 63,5(7) i 50,4(6)°. Així mateix, com es pot observar en la figura 1.12, un dels braços de la molècula presenta una lleugera desviació de la linealitat probablement ocasionada per les forces d'empaquetament.

Pel que fa al compost derivat de la dppa (**D**) (dos àtoms sp entre els àtoms de fòsfor), la taula 1.3 mostra els valors de les distàncies i angles més importants. Aquest compost cristal·litza en forma de dímer que presenta un centre d'inversió i amb dues interaccions Au⋯Au de 2,9785(15) Å (figura 1.13).

Au(1)···Au(2)	2,9789(15)	P(1)-Au(1)-C(1)	173,7(3)
Au(1)-P(1)	2,271(3)	Au(1)-C(1)-C(2)	170,5(9)
Au(1)-C(1)	1,990(9)	P(2)-Au(2)-C(34)	175,9(2)
Au(2)-P(2)	2,281(2)	Au(2)-C(34)-C(35)	171,4(8)
Au(2)-C(34)	2,083(8)	C(1)-Au(1)···Au(2)	79,6(3)
C(1)-C(2)	1,251(12)	P(1)-Au(1)···Au(2)	106,46(7)
C(34)-C(35)	1,108(12)	C(34)-Au(2)···Au(1)	85,7(2)
C(20)-C(21)	1,149(12)	P(2)-Au(2)···Au(1)	96,45(7)
		C(20)-C(21)-P(2)	175,8(9)

Taula 1.3.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost **D**.

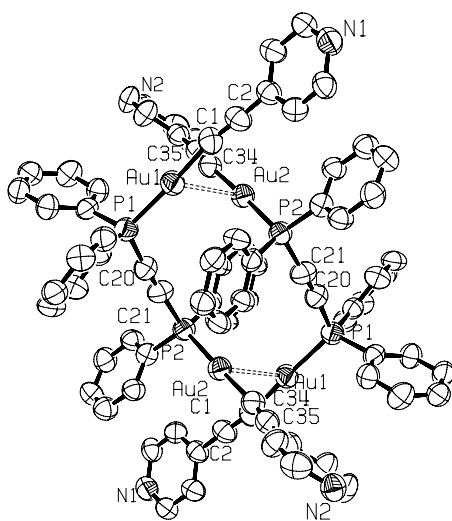


Figura 1.13.- Estructura molecular del compost $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (**D**).

La distància Au···Au és la més petita trobada si es compara amb els valors dels compostos d'aquest tipus descrits en la bibliografia: $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-dppe})]$ (3,187(1) Å),⁴² $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-dpma})]$ (dpma = *bis*((difenilfosfino)metil)fenilarsina) (3,141(1) Å),⁴³ $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\mu_2\text{-dppe})]$ (3,153(2) Å),⁴⁴ $[\text{Au}_2(\text{CN})_2(\mu_2\text{-dppe})]$ (3,176 Å),⁴⁵ $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-$

ptp] (ptp = 2,5-difenilfosfinotiofè) (3,0966(5) Å),⁴⁶ [Au₂(4-SC₅H₄N)₂(μ₂-Ph₂PCH=CHPh₂)] (3,239 Å)⁴⁷ i [Au₄(CNC)(μ₂-dppa)] (CNC = 2,2-difenilpiridil) (3,189(2) Å).⁴⁸

En aquest cas, l'angle de torsió Au-P-P'-Au observat és de 72,48° permetent la formació d'un metal·locicle de 12 membres on una de les interaccions Au...Au es disposa davant i l'altre darrera del pla definit pels àtoms de fòsfor de les difosfines. Així mateix, la xarxa cristal·lina presenta interaccions secundàries C-H...π(anell) entre diferents unitats dimèriques. Aquesta interacció té lloc entre els enllaços C-H de la piridina i els anells aromàtics més pròxims de la difosfina o un altre lligand piridina.

Les estructures dels derivats de dppe (**E**), dppp (**F**) i dppb (**G**) (dos, tres i quatre carbonis sp³ entre els àtoms de fòsfor respectivament) són centrosimètriques. Tant el compost **E** com el **G** mostren unitats P-Au-C≡C- situades en el pla molecular amb una orientació oposada (figura 1.14 i figura 1.15) i l'angle de torsió Au1-P1-P1a-Au1a és de 180° (el lligand difosfina té una conformació *anti*) (taula 1.4 i taula 1.5).

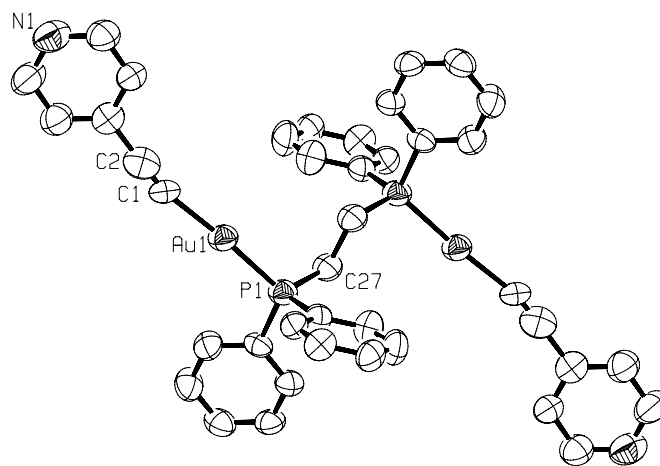


Figura 1.14.- Estructura molecular del compost [Au₂(C≡CC₅H₄N)₂(μ₂-dppe)] (**E**).

Au(1)-P(1)	2,272(3)	P(1)-Au(1)-C(1)	175,2(3)
Au(1)-C(1)	2,064(11)	Au(1)-C(1)-C(2)	167,5(12)
C(1)-C(2)	1,009(14)	Au(1)-P(1)-C(27)	114,7(3)

Taula 1.4.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost **E**.

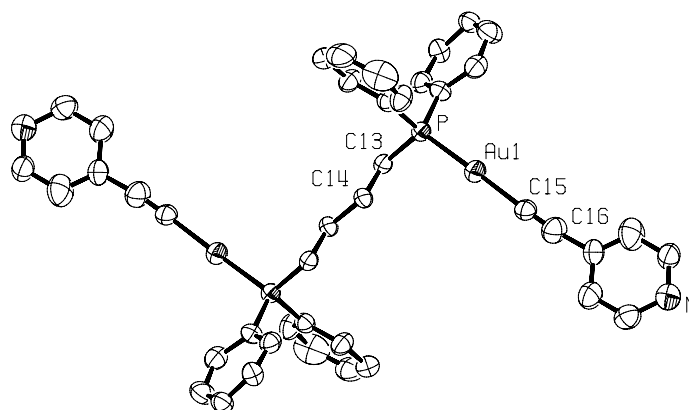


Figura 1.15.- Estructura molecular del compost $[Au_2(C\equiv CC_5H_4N)_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**G**).

Au(1)-P	2,2761(16)	P-Au(1)-C(15)	177,63(15)
Au(1)-C(15)	2,122(6)	Au(1)-C(15)-C(16)	169,5(6)
C(15)-C(16)	1,110(10)	Au(1)-P-C(13)	113,17(17)
		P-C(13)-C(14)	111,0(4)

Taula 1.5.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost **G**.

En la bibliografia es troben molts exemples d'estructures cristal·lines de compostos amb dos àtoms d'or i les fosfines dppe i dppb. Tot i que en la majoria d'ells les difosfines presenten una conformació *anti*, les estructures cristal·lines poden mostrar l'associació de diferents molècules gràcies a l'establiment d'interaccions aurofíliques conduint a la

formació de cadenes polimèriques^{47,49-52} o un empaquetament de molècules independents.^{38,47,53,54}

En el nostre cas, l'establiment d'interaccions Au...Au (3,215(2) Å) entre molècules adjacents en el compost **E** condueix a la formació d'una cadena infinita unidimensional (figura 1.16). Cal dir que no s'observen interaccions addicionals entre cadenes polimèriques.

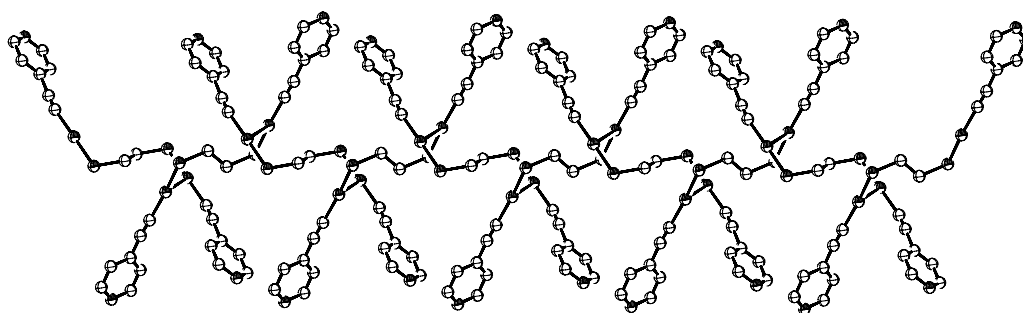


Figura 1.16.- Associació supramolecular del compost **E** mitjançant interaccions aurofíliques intermoleculars.

Per contra, l'estructura cristal·lina del derivat amb la dppb (**G**) mostra l'empaquetament d'entitats moleculars individuals sense interaccions aurofíliques (figura 1.15). En aquest últim cas la presència o no d'interaccions aurofíliques podria estar relacionada amb els dissolvents utilitzats per a la cristal·lització del compost.⁵⁵

Una situació diferent s'observa per al compost derivat de la dppp (**F**) (figura 1.17 i taula 1.6) on la difosfina adopta una conformació menys torçada (angle de torsió Au1-P1-P1a-Au1a de 84,44°). Aquesta és una tendència comuna en els compostos derivats de la dppp. Si es realitza una cerca de compostos semblants en la base de dades CDS es troben 10 estructures que presenten valors de l'angle de torsió compresos entre 51° del compost [Au₂(purin-6-ylamine-9-ate)₂(μ₂-dppp)]⁵⁰ i 149,08° en el compost [Au₂(SC₆H₅)₂(μ₂-dppp)].⁴⁷ Aquest fet contrasta amb la tendència observada per als compostos derivats de la dppe i dppb on l'angle de torsió adopta un valor de 180°.

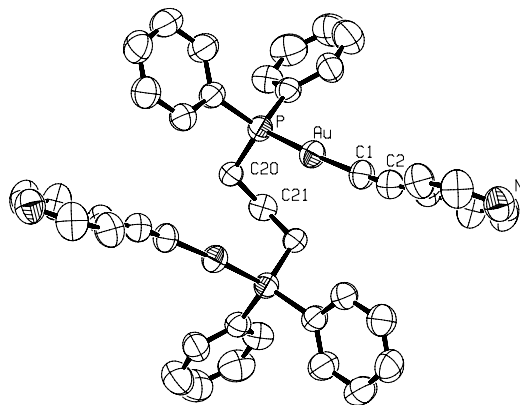


Figura 1.17.- Estructura molecular del compost $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppp})]$ (F).

Au-P	2,2790(16)	P-Au-C(1)	175,57(17)
Au-C(1)	1,985(6)	Au-C(1)-C(2)	174,3(6)
C(1)-C(2)	1,212(8)	Au-P-C(20)	115,50(18)
		P-C(20)-C(21)	116,8(3)

Taula 1.6.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost F.

L'estructura molecular del compost derivat de la 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età (**J**) (figura 1.18) mostra interaccions aurofíliques ($d(\text{Au}\cdots\text{Au}) = 3,3772(13)$ Å) (taula 1.7) entre dos àtoms d'or corresponents a dos braços de la trifosfina, mentre que el tercer àtom de Au no presenta cap tipus de contacte.

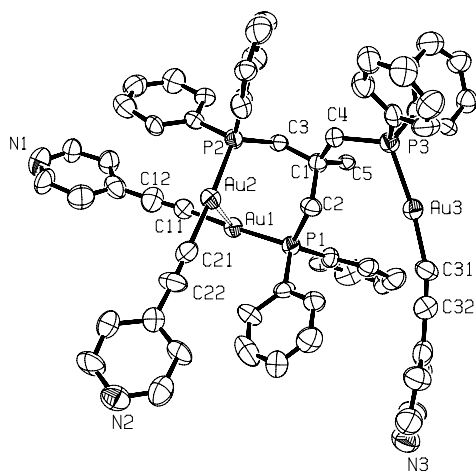


Figura 1.18.- Estructura molecular del compost $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (**J**).

Aquesta disposició asimètrica és similar a la trobada en els compostos anàlegs $[\text{Au}_3\text{X}_3(\mu_3\text{-triphos})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$)⁵⁶ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).⁵⁷ L'empaquetament cristal·lí està determinat per l'existència d'interaccions dèbils $\text{N}\cdots\text{Au}$ (3,114(11) Å) entre el nitrogen de la piridina que forma part d'un dels braços involucrats en les interaccions aurofíliques i l'àtom de Au del braç que no presenta cap tipus d'interacció d'una molècula veïna. Aquestes cadenes es disposen paral·lelament a l'eix *c* tal com es mostra en la figura 1.19.

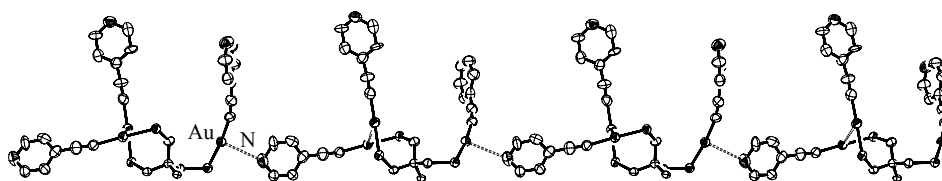


Figura 1.19.- Associació supramolecular del compost **J** formant una cadena infinita mitjançant interaccions intermoleculars $\text{N}\cdots\text{Au}$.

En la bibliografia es troben alguns exemples on els contactes $\text{N}\cdots\text{Au}$ tenen una influència decisiva en l'organització de la xarxa cristal·lina, per exemple: el compost $[\text{AuCl}(2-$

difenilfosfinopicolinamida)],⁵⁸ on ($d(\text{N}\cdots\text{Au}) = 3,129 \text{ \AA}$), presenta una disposició en el cristall anàloga a la del compost **J** i el compost $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}_2]$ ⁵⁹ té un valor de $d(\text{N}\cdots\text{Au}) = 3,009 \text{ \AA}$.

Au(1)···Au(2)	3,3772(13)	P(1)-Au(1)-C(11)	177,1(3)
Au(1)-P(1)	2,284(2)	Au(1)-C(11)-C(12)	167,9(12)
Au(1)-C(11)	2,021(11)	P(2)-Au(2)-C(21)	177,0(3)
Au(2)-P(2)	2,299(3)	Au(2)-C(21)-C(22)	179,5(13)
Au(2)-C(21)	2,055(15)	C(2)-P(1)-Au(1)	112,9(3)
Au(3)-P(3)	2,287(3)	C(3)-P(2)-Au(2)	116,8(3)
Au(3)-C(31)	2,011(11)	C(11)-Au(1)···Au(2)	98,3(3)
C(11)-C(12)	1,181(16)	P(1)-Au(1)···Au(2)	80,12(6)
C(21)-C(22)	1,139(18)	C(21)-Au(2)···Au(1)	103,9(3)
C(31)-C(32)	1,204(16)	P(2)-Au(2)···Au(1)	78,33(6)
		P(3)-Au(3)-C(31)	173,2(3)
		Au(3)-C(31)-C(32)	166,0(11)
		C(4)-P(3)-Au(3)	114,6(3)
		C(2)-C(1)-C(3)	113,2(8)

Taula 1.7.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost **J**.

L'ús de fosfines amb diferents esquelets ha permès obtenir una diversitat d'estructures (molècules sense interaccions, molècules amb interaccions intramoleculares, molècules que formen estructures dimèriques discretes i molècules que es disposen com cadenes polimèriques gràcies a interaccions intermoleculares) que depenen de la naturalesa de la cadena que actua de pont. Tot i que alguns compostos amb lligands fosfina, on l'angle *bite* entre els àtoms de fòsfor és petit, i per tant la rotació està restringida, han mostrat interaccions intramoleculares Au···Au (dppip (**C**), triphos (**J**)), s'observa com les difosfines amb esquelets flexibles (dppe (**E**), dppp (**F**), dppb (**G**)) cristal·litzen amb la cadena de

carbonis entre fòsfors estesa i, en alguns casos, amb interaccions intermoleculares Au...Au que uneixen diferents subunitats per a formar una cadena infinita (dppe (**E**)).

Un cas particular és la formació del dímer per interaccions intermoleculares del derivat de la fosfina rígida dppa (**D**). Aquest fet podria atribuir-se a les forces d'empaquetament en el cristall.

1.4.- ESTUDI DE LES PROPIETATS FOTOFÍSQUES DELS COMPOSTOS ACETILÈNICS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB PIRIDINA TERMINAL

1.4.1.- INTRODUCCIÓ

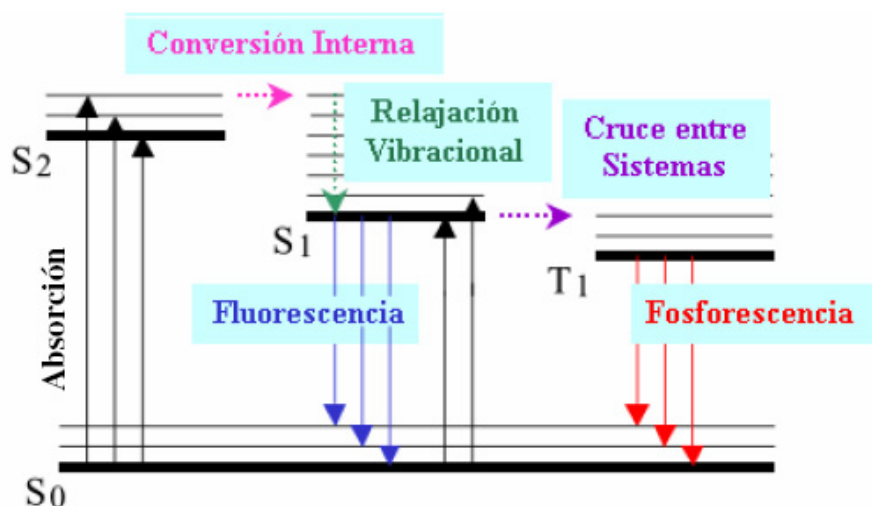
La fotofísica estudia la interacció de la radiació UV/Vis amb la matèria. L'excitació del sistema físic es produeix mitjançant fotons (energia lluminosa). La desactivació pot produir-se per diferents vies i la més favorable dependrà del tipus de molècula i de la naturalesa dels estats excitats implicats. Aquests camins de desactivació solen ser processos molt ràpids i es poden classificar en tres categories ben diferenciades:

- 1- Processos radiatius, que impliquen l'emissió de radiació electromagnètica des de l'estat electrònic excitat fins a l'estat electrònic fonamental.
- 2- Processos no radiatius, en què la població de l'estat inicialment excitat es transfereix a un altre estat sense l'aparició de cap emissió.
- 3- Processos de *quenching*, que són processos de desexcitació bi o trimoleculares que impliquen la pèrdua d'energia de la molècula inicialment excitada a altres partícules mitjançant xocs inelàstics, transferència d'energia, etc.

Els processos radiatius donen origen a la luminescència. La luminescència es pot dividir formalment en dues categories: La fluorescència i la fosforescència.

El fenomen de la fluorescència implica l'emissió radiativa quan un estat excitat torna a l'estat fonamental de la mateixa multiplicitat d'spin. Generalment en les molècules orgàniques aquesta transició es produeix des de l'estat excitat singlet de menor energia, S_1 , fins a l'estat fonamental S_0 i per tant es parla d'una transició $S_1 \rightarrow S_0$.

D'altra banda, la fosforescència és l'emissió de llum des d'un estat excitat de diferent multiplicitat d'spin que l'estat fonamental. D'aquesta manera les transicions fins a l'estat fonamental estan prohibides i, per tant, la seva velocitat d'emissió serà menor.



Esquema 1.8.- Diagrama de Jablonski en una versió senzilla.

Exemples de fluoròfors que trobem en la vida quotidiana són les substàncies fluorescentes que s'utilitzen en les modernes pantalles planes de plasma. Pel que fa a exemples de substàncies fosforescents que es poden trobar a la vida diària, podem mencionar les agulles de molts rellotges que brillen en la foscor després d'haver estat exposades a la llum.

Les desactivacions no radiatives impliquen la conversió d'un estat quàntic molecular a un altre estat sense que es produeixi una emissió de radiació. Estrictament, totes les relaxacions que no emeten radiació són no radiatives. Tot i així, s'acostuma a utilitzar el terme no radiatiu per a definir un procés intramolecular, és a dir, una transició que té lloc entre estats quàntics d'una molècula individual sense necessitat de pertorbacions externes com col·lisions amb altres partícules. La conversió interna (IC, *internal conversion*) suposa la transferència de població entre estats electrònics d'igual multiplicitat d'spin, mentre que en el creuament de sistemes (ISC, *intersystem crossing*) la transferència de població té lloc entre estats electrònics de diferent multiplicitat (esquema 1.8). Igual que la fluorescència i

la fosforescència, el primer procés està permès mentre que el segon està prohibit, a menys que l'acoblament spin-orbita afavoreixi la mescla dels estats singlet i triplet donant lloc a una transició dèbilment permesa.

Cal destacar que, en molts casos, la diferència entre fluorescència i fosforescència no és sempre clara. Els complexos formats per metalls de transició que contenen un o més lligands orgànics poden tenir estats que siguin mescla entre singlets i triplets. Aquests compostos es consideren com un pont entre els dos fenòmens que constitueixen la luminescència.

El temps de vida i el rendiment quàntic són probablement dues de les principals característiques que defineixen les espècies luminescents. El temps de vida d'una espècie luminescent (τ) és el temps promig que transcorre entre l'excitació d'un electró i el retorn al seu estat fonamental. El temps de vida per a espècies fluorescents sol ser de l'ordre dels nanosegons mentre que el d'espècies fosforescents és molt més gran, ja que correspon a la desactivació d'una transició prohibida i generalment és de microsegons a segons.

El rendiment quàntic de luminescència, es pot definir com el nombre de fotons emesos enfront del de fotons absorbits. Així, les substàncies que tenen rendiments quàntics més grans (propers a 1) seran molt més luminescents.

El primer estudi sobre les propietats luminescents de compostos acetilènics de Au(I) va aparèixer l'any 1993.⁴⁴ Des d'aleshores s'han publicat un gran nombre d'articles que es centren en les capacitats luminescents d'aquest grup de compostos.^{60,61} Dintre aquest ampli camp es troben els compostos acetilènics de Au(I) estabilitzats amb lligands fosfina i que actualment s'estan sintetitzant, no només per l'anàlisi de les seves interessants propietats fotofísiques, sinó també per a formar part d'espècies supramoleculares obtingudes mitjançant interaccions Au(I)⋯M (M = Au(I), Cu(I), etc.).^{62,63}

Afortunadament, la diversitat d'estructures obtingudes en aquest treball va oferir una bona oportunitat per estudiar en detall les propietats fotofísiques d'aquests compostos i així intentar trobar correlacions entre les absorcions i emissions observades i la presència i natura de les interaccions aurofílques.

Així doncs, en els pròxims apartats es descriuen les absorcions i emissions dels compostos acetilènics de Au(I) amb piridina terminal sintetitzats i caracteritzats en aquest treball.

1.4.2.- ESTUDI DELS ESPECTRES D'ABSORCIÓ

Els espectres d'absorció dels compostos [Au(C≡CC₅H₄N)(PPh₃)], **B-H** i **J-L** han estat enregistrats en CH₂Cl₂ a temperatura ambient (taula 1.8).

Tots els complexos mostren absorcions intenses d'alta energia en l'interval comprès entre 250-300 nm, tot i que en algun cas la cua d'absorció s'estén fins als 370 nm. La banda centrada a aproximadament 250 nm és també present en els espectres d'absorció de les difosfines lliures, i ha estat assignada a una transició pròpia de la fosfina (*intraligand*).

Compost	Dades d'absorció	Dades d'emissió ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)
	λ_{abs} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} , nm (τ , μs)
*	252 (24,9), 268 (32,6), 282 (35,4)	405, 428, 444, 462 (36)
B	271 (40,5), 286 <i>sh.</i> (36,0)	458 (1,1)
C	272 (43,6), 284 <i>sh.</i> (39,3)	420, 440, 458, 516 (1,5)
D	252 <i>sh.</i> (48,7), 268 (56,9), 284 (61,0)	530 (0,7)
E	253 (30,8), 267 (49,1), 282 (56,3)	505 (1,2)
F	254 (30,5), 267 (54,6), 282 (59,7)	407, 427, 442, 547 ^a (3,5)
G	252 (29,8), 268 (56,9), 281 (65,4)	410, 441, 456, 503 (3,5)
H	252 (46,1), 268 (57,9), 282 (62,3)	no emet
J	251 (55,4), 268 (77,7), 282 (86,3)	508, 570 <i>sh.</i> (1,7)
K	251 (61,3), 268 (86,1), 282 (89,4)	621, 648 (0,5)
L	251 <i>sh.</i> (75,3), 269 (89,4), 283 (90,8)	580, 650 (1,2)

*Compost $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$

^aEmissió recollida amb retard de 50 μs entre l'excitació i l'emissió.

sh. Shoulder (*espatlla*)

Taula 1.8.- Dades d'absorció (en solució) i d'emissió (en estat sòlid) dels compostos

$[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$, **B-H** i **J-L**.

L'estructura vibracional de l'absorció electrònica en l'interval 267-286 nm, amb espaiats aproximats de 1860 cm^{-1} , típic de les freqüències de l'*stretching* $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ en l'estat excitat, permet assignar aquesta banda a la transició del lligand $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}$), com ja s'ha descrit per a altres complexos acetilènics de Au(I) amb lligands fosfina.^{28,29,64-66}

Amb la intenció de reduir al mínim la possibilitat que s'estableixin interaccions aurofíliques intermoleculares en solució, les mesures de l'absorció dels compostos es van dur a terme a concentracions baixes (10^{-6} M) (figura 1.20). Així, s'esperava que els

compostos $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$, **B-C**, **E-G**, **J** i **L**, que contenen el mateix cromòfor però amb diferent nombre de carbonis en la cadena alquílica que actua de pont, presentessin espectres d'absorció idèntics a no ser que poguessin formar-se diferents interaccions a nivell molecular.

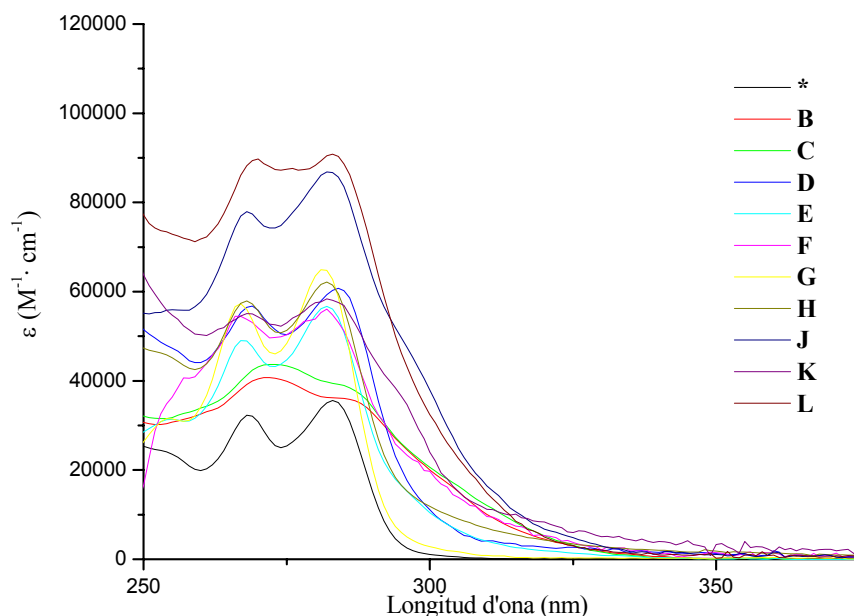


Figura 1.20.- Espectres d'absorció dels compostos $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (*), **B-H** i **J-L** en CH_2Cl_2 (10^{-6}M).

Tot i que els compostos **D**, **H** i **K** tenen un cromòfor addicional no s'ha observat en cap cas un canvi significatiu de posició en les bandes d'absorció. Mentre que els complexos $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$ i **D-H** presenten espectres amb característiques molt semblants (dos pics ben resolts amb màxims aproximats a 268 i 282 nm), els espectres dels compostos **B** i **C** mostren característiques diferents, és a dir, una banda ampla amb un màxim al voltant 272 nm i una espatlla que s'inicia a uns 285 nm i s'estén cap a longituds d'ona més grans. Casos especials són els espectres dels compostos **J-L**, que sembla que presenten una mescla dels dos perfils (figura 1.21).

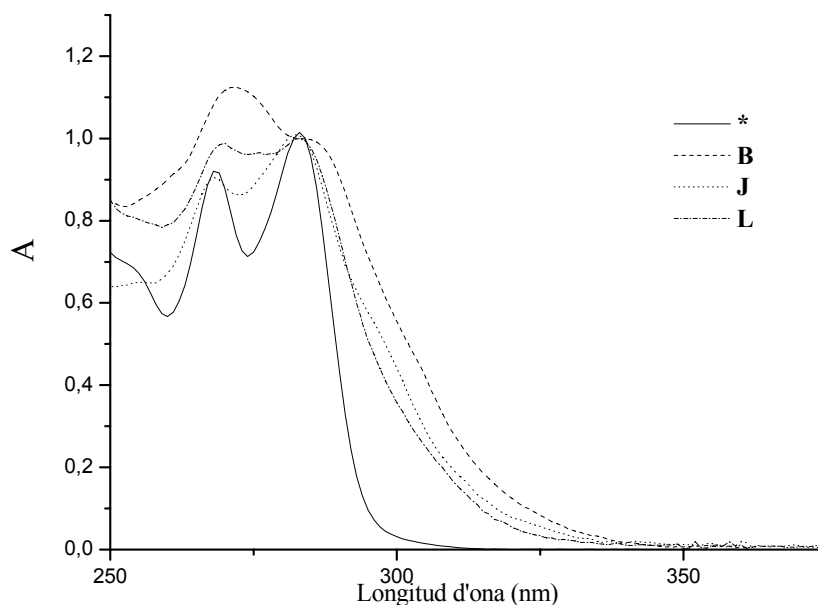


Figura 1.21.- Espectres d'absorció normalitzats dels compostos $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)](\ast)$, **B**, **J** i **L** en CH_2Cl_2 .

Es interessant recordar que els compostos **B** i **C** són diferents dintre el grup amb el mateix tipus de cromòfor ja que el seu espectre de RMN de ^{13}C sembla indicar la presència d'interaccions aurofíliques intramoleculares en solució. Cal recordar també que en l'estructura cristal·lina resolta per difracció de raigs X del derivat de la dppip (**C**) s'observa la presència d'interaccions $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (3,235(2) Å).

És conegut, per als dímers en solució, que la interacció entre els dipòls de la transició condueix a l'aparició de noves transicions excitòniques i per tant, a l'eixamplament de les bandes en els espectres d'absorció quan es comparen amb els espectres dels monòmers.⁶⁷ Així doncs, aquest eixamplament en les bandes dels compostos derivats de la dppm (**B**) i dppip (**C**) suggereix l'existència d'interaccions aurofíliques intramoleculares. Aquests contactes podrien ser els responsables d'una conformació molecular on els dos lligands etinilpiridina es troben suficientment a prop perquè hi hagi interacció, donant lloc al

desdoblament excitònic. Un efecte similar ha estat descrit per altres compostos acetilènics de Au(I) amb interaccions Au··Au.³³

En el cas dels compostos **J-L**, malgrat el fet que als espectres UV/Vis s'observa clarament una pertorbació d'estats excitònics, la interpretació no és tant senzilla, ja que els espectres de RMN de ¹H, ³¹P i ¹³C mostren clarament (també a baixa temperatura) l'equivalència dels tres o quatre lligands etinilpiridina. Tot i així, l'estructura cristal·lina resolta per difracció de raigs X del compost **J**, indica clarament la presència d'interaccions aurofíliques intramoleculares entre un parell d'àtoms d'or del complex.

L'anàlisi de la dependència dels coeficients d'extinció en funció de la nuclearitat dels compostos mostra que per als derivats de les difosfines **D-H**, el coeficient d'extinció és quasi el doble que per al compost [Au(C≡CC₅H₄N)(PPh₃)]. Tot i així, per als dos compostos derivats de la dppm (**B**) i dppip (**C**), els valors són inferiors als esperats degut a l'eixamplament de les bandes. Pel que fa als compostos tri (compostos **J** i **K**) i tetrametàl·lics (**L**) neutres descrits en aquest apartat, els coeficients d'extinció són inferiors als valors esperats (triple i quàdruple respecte al monòmer respectivament).

1.4.3.- ESTUDI DELS ESPECTRES D'EMISSIÓ

L'emissió dels complexos en CH₂Cl₂ és molt dèbil i a més, experimenten una ràpida fotodescomposició durant la realització dels espectres. Aquest comportament ha estat descrit per a altres complexos acetilènics de Au(I).¹³

L'excitació dels sòlids [Au(C≡CC₅H₄N)(PPh₃)], **B-G** i **J-L** amb una $\lambda = 360$ nm, a temperatura ambient, dóna lloc a unes intenses bandes d'emissió entre 405 i 650 nm (taula 1.8), mentre que la luminescència del compost derivat de la dppf (**H**) és veu fortament alterada per l'efecte del *quenching* produït per la presència del grup ferrocè.^{53,65,68}

Les grans diferències d'energia entre l'absorció i l'emissió (*Stokes shift*) observades suggereixen un estat excitat triplet i per tant, emissions fosforescents. La banda a energies majors (en l'interval comprès entre 405-458 nm) mostra una estructura fina vibracional definida, mentre que la banda a energies menors (en l'interval comprès entre 500-650 nm)

és ampla (figura 1.22). Aquest fet, juntament amb la diferència en l'espectre d'excitació monitorat a altes i baixes energies, és indicatiu del diferent origen de les corresponents emissions.

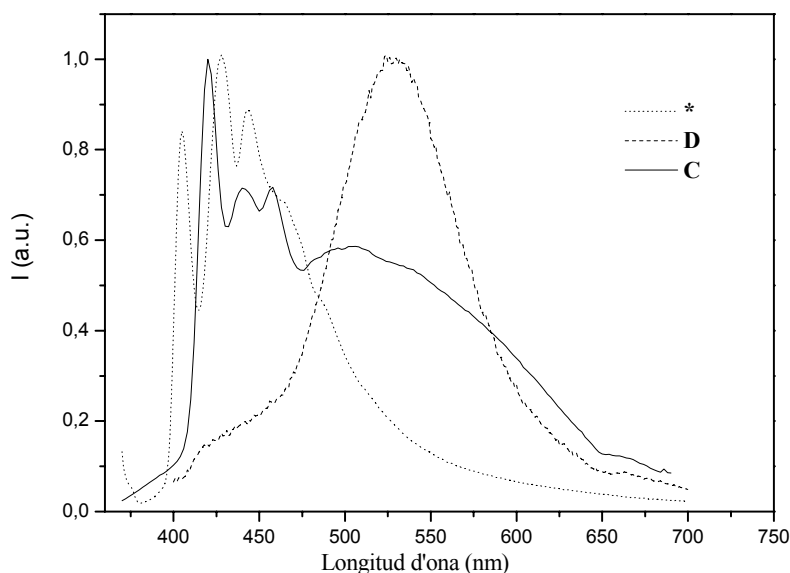


Figura 1.22.- Espectres d'emissió normalitzats ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) en estat sòlid, a temperatura ambient, dels compostos $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)](*)$, C, i D.

Els espectres d'excitació recollint a les freqüències de les bandes d'emissió d'alta energia reproduïxen les bandes d'absorció situades en el rang comprès entre 250-300 nm, fet que corrobora que l'emissió té el seu origen en el lligand. A més, l'estructura fina vibracional d'aquestes bandes indica també la participació del lligand ($\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}$) en la transició. Així, per comparació amb la bibliografia,^{29,65} s'assignen les bandes d'emissió observades a altes energies en els complexos, a una emissió $^3[\pi\rightarrow\pi^*(\text{acetilè})]$ del lligand.

Per contra, els espectres d'excitació de tots els compostos recollits entre 500-650 nm, mostren una banda aproximadament a 360 nm (amb un desplaçament d'*Stokes* al voltant de 8000 cm^{-1}). Aquesta banda no és fàcilment distingible en els espectres d'absorció obtinguts a partir de solucions diluïdes i utilitzant cubetes d'un centímetre de pas. No obstant, els

espectres d'absorció de les mateixes solucions, però emprant cubetes de 10 cm mostren clarament la banda d'absorció a 360 nm.

Aquestes bandes d'emissió amples s'assignen, generalment, a transicions a estats excitats tipus $^3[\sigma(\text{Au-P}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]$,^{12,29,32} tot i que la contribució d'estats que involucren l'àtom de Au no hauria d'excloure's completament.^{8,64,66,69}

Les dues bandes d'emissió que s'observen en aquesta família de productes presenten diferents proporcions depenent del sòlid. Mentre que per al compost $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]$ i el derivat de la dppp (**F**) la banda amb estructura fina és la predominant, per als compostos **B**, **D**, **E**, **K** i **L** la banda ampla a energies més baixes domina en l'espectre d'emissió. Cal dir també que per als compostos derivats de la dppip (**C**) i dppb (**G**), la contribució de les dues bandes és similar. La figura 1.22 mostra, a tall d'exemple, els diferents comportaments d'emissió descrits.

Un altre fet observat és que l'espectre de fosforescència del compost **F**, recollit amb un retard de 50 μs entre l'excitació i l'emissió, és completament diferent que recollint l'emissió sense retard, observant-se una banda ampla centrada a 547 nm en comptes de la banda a energies altes i amb estructura definida (figura 1.23).

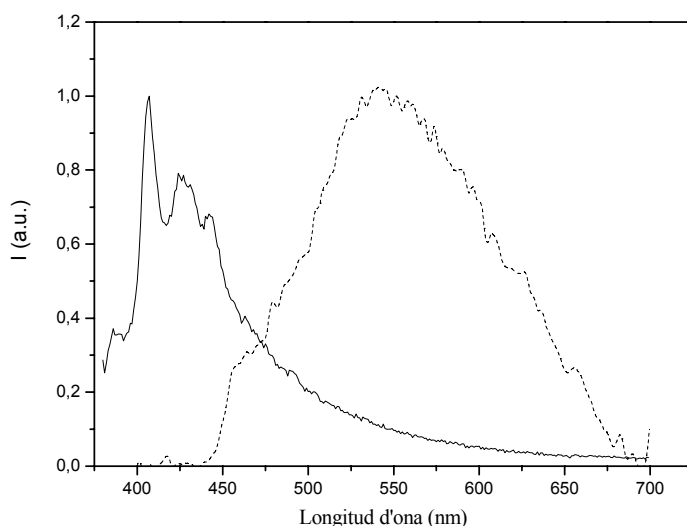


Figura 1.23.- Espectres d'emissió normalitzats en estat sòlid, a temperatura ambient, del compost **F**, sense retard (línea contínua) i amb 50 μs entre l'excitació i l'emissió (línea discontinua).

Si s'analitza l'espectre del compost derivat de la 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età (**J**) s'observa que és un cas particular ja que la transició a energies baixes és divideix en dues bandes d'emissió amples centrades a 508 i 570 nm (figura 1.24).

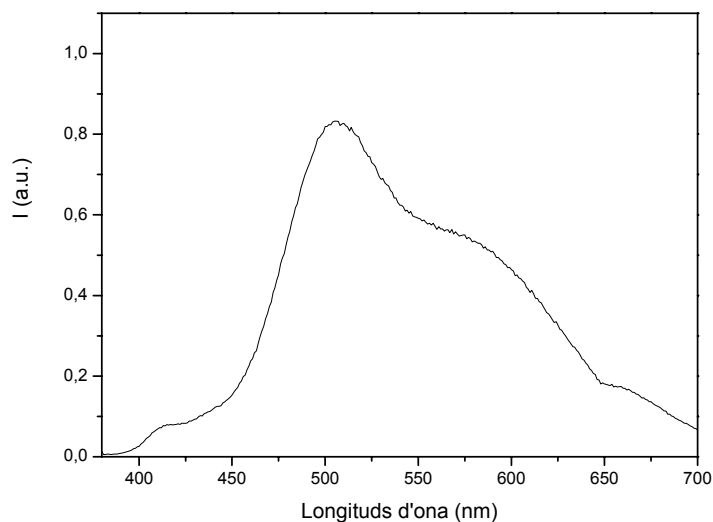


Figura 1.24.- Espectre d'emissió normalitzat ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) en estat sòlid, a temperatura ambient, del compost **J**.

Aquest fet es podria correlacionar amb l'existència de dos entorns diferents per als àtoms de Au en aquest compost. Aquesta hipòtesi es recolza també en les dades estructurals obtingudes per als àtoms de Au per difracció de raigs X, que demostren l'existència d'interaccions aurofíliques intramoleculares entre dos dels tres àtoms de Au de l'espècie.

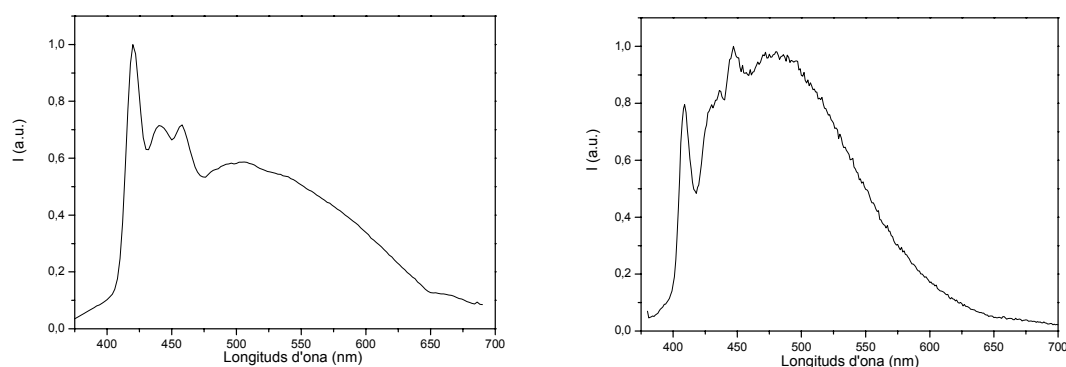


Figura 1.25.- Espectres d'emissió normalitzats ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) en estat sòlid, a temperatura ambient, dels compost **C** (esquerra) i **G** (dreta).

Finament es pot concloure que els resultats descrits semblen indicar que les interaccions aurofíliques no són un requisit per a l'observació de bandes d'emissió amples a energies baixes, ja que els espectres dels derivats de la dppip (**C**) i dppb (**G**) (figura 1.25) mostren emissions amples a longituds d'ona elevades però la seves respectives estructures cristal·lines (obtingudes per raigs X) mostren interaccions aurofíliques intramoleculares i absència de contactes Au...Au, respectivament. De la mateixa manera, l'anàlisi exhaustiva dels espectres d'emissió no mostra cap correlació entre l'existència d'interaccions Au...Au i la posició i /o intensitat de les bandes.^{53,70}

1.5.- ASSAJOS DE REACCIONS D'AUTOASSEMBLATGE

Una vegada sintetitzats i caracteritzats els diferents compostos polinuclears de Au(I) amb piridines terminals es varen realitzar assajos, amb diferents compostos metàl·lics de platí, pal·ladi, reni i plata, amb la intenció d'utilitzar aquests complexos d'or com a possibles subunitats en processos d'autoassemblatge.

Primerament es van estudiar les reaccions amb diferents complexos metàl·lics de pal·ladi i platí: ([Pd(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4a**), [Pd(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (**4c**), [Pd(OTf)₂(Me₂bipy)] (**2c**) i la subunitat monodentada ja descrita en la bibliografia [Au(C≡CC₅H₄N)(PPh₃)].²⁸ En tots els casos es va observar un canvi de color en la solució de reacció que conduïa a l'obtenció de sòlids de color marró fosc on l'espectre de RMN de ¹H només mostrava un conjunt de senyals impossibles d'assignar. Tot i així es van realitzar proves amb els mateixos complexos metàl·lics descrits anteriorment, però emprant els compostos organometàl·lics de Au(I) [Au₂(C≡CC₅H₄N)₂(μ₂-dppe)] (**E**) i [Au₂(C≡CC₅H₄N)₂(μ₂-dppb)] (**G**), on la diferència entre ells és la diferent flexibilitat i longitud de la cadena. Els resultats obtinguts foren anàlegs als descrits anteriorment, productes impossibles de caracteritzar per espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear. Els diferents intents emprant centres metàl·lics de reni ([Re(bipy)(CO)₃](OTf)) i plata (AgOTf) tampoc varen conduir a resultats satisfactoris.

Cal dir que en la bibliografia es troben treballs on s'intenten enllaçar complexos metàl·lics de Zn, Cd o Hg a grups piridina o bipyridina que formen part de l'estructura de diferents complexos acetilènics de Au(I). En aquests casos s'observen, també, sòlids que probablement es formen en interaccionar aquest centres metàl·lics amb el grup acetilè, donant lloc a productes impossibles de caracteritzar.²¹

1.6.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS ACETILÈNICS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB BIPIRIDINA TERMINAL

Com s'ha comentat en la introducció del capítol, l'ús de complexos acetilènics de Au(I) està associat a l'ampli ventall de possibilitats i propietats que presenten.

Després de l'experiència adquirida en la síntesi, caracterització i estudi fotofísic dels compostos acetilènics de Au(I) amb piridina terminal, es va pensar en sintetitzar compostos acetilènics de Au(I) però amb el fragment orgànic 5-etinil-2,2'-bipiridina terminal ($C\equiv CC_{10}H_7N_2$). Així doncs, seguint amb la idea de dissenyar noves espècies supramoleculares emprant subunitats organometàl·liques de Au(I) amb diferents punts d'unió, la incorporació del fragment bipiridina terminal possibilita la coordinació d'aquestes subunitats a complexos metàl·lics, tot aprofitant l'efecte quelat i la diferent direccionalitat que presenten respecte els compostos acetilènics de Au(I) anteriorment descrits.

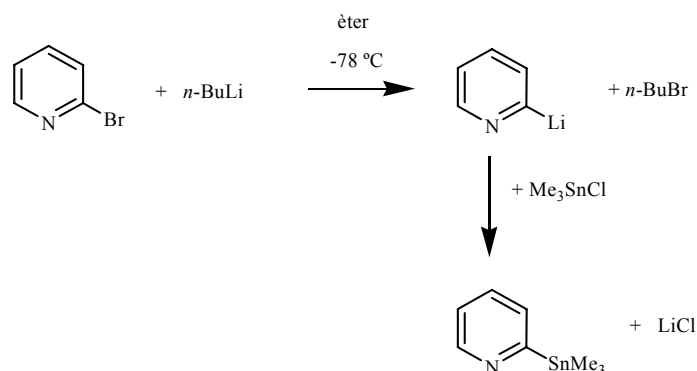
Diferents compostos acetilènics de Au(I) derivats d'oligopiridines i fenantrolines han estat utilitzats per a la síntesi de complexos polinuclears. Metal·lolligands que contenen unitats $[Au]C\equiv CR_L$ ($R_L = 1,10$ -fenantrolina- x -il ($x = 3,^{71} 5^{72}$), piridina- x -il ($x = 2, 4)^{5,28,32,73,74}$), o $[Au_2](\mu-(C\equiv C)_2R_L)$ ($R_L =$ piridina-3,5-diil)¹⁸ on el grup R_L està coordinat a $Ru(bipy)_2^{2+}$,⁷⁵ $ReCl(CO)_3$,^{72,76} $Re(CO)_3(bipy)^+$,²⁸ $PtCl(PPh_3)_2$ ¹⁸ han estat també publicats recentment. Cal destacar que molts d'ells presenten interessants propietats fotofísiques i/o electroquímiques.^{18,77-87}

En aquest treball s'han utilitzat la sèrie de polifosfines ja descrites en l'apartat 1.2.2 d'aquest capítol per a preparar tri i tetrabipiridinaacetilè derivats de Au(I) i seguidament s'han estudiat en detall les seves propietats luminescents.

La síntesi del compost orgànic 5-etinil-2,2'-bipiridina té lloc mitjançant un acoblament d'*Stille* seguit d'un acoblament de *Sonogashira*. La reacció d'acoblament creuat d'*Stille* catalitzada per pal·ladi utilitza, generalment, reactius arilestany i halurs d'aril, tot i que en algunes ocasions s'addicionen salts de Cu(I) o Mn (II). Una altra sal que sovint s'afegeix per accelerar el procés és el LiCl. Aquesta reacció comença a adquirir importància a finals

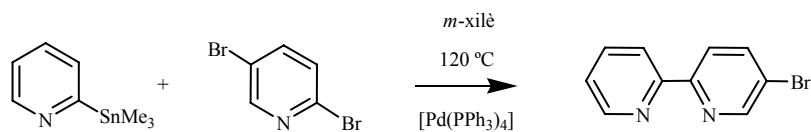
dels anys 70 i tot i ser una alternativa eficient, en alguns casos, a les reaccions d'acoblament de *Suzuki* o *Kumada*, presenta el gran desavantatge de la toxicitat dels seus reactius. Pel que fa a l'acoblament de *Sonogashira*, en termes generals, consisteix en una reacció on halurs d'aril o de vinil s'acoblen a acetilens terminals en condicions suaus, utilitzant un complex de pal·ladi com a catalitzador i emprant com a co-catalitzador CuI juntament amb una amina com a solvent/reactiu.

Primer de tot es va preparar el lligand 5-bromo-2,2'-bipiridina, mitjançant un acoblament d'*Stille*, tot seguint la metodologia descrita per *Michl i col·laboradors*.⁸⁸ Així doncs, s'afegeix *n*-BuLi a una solució de la 2-bromopiridina en èter a -78 °C. Després d'agitar durant 2 hores, s'addiciona una solució de clorur de trimetilestany en èter. Passades 3 hores es deixa augmentar la temperatura fins a assolir temperatura ambient. Seguidament, s'hi addiciona hexà i s'agita durant uns minuts, s'evapora el dissolvent i s'obté el trimetil(2-piridil)estany en forma d'oli (esquema 1.9).



Esquema 1.9.

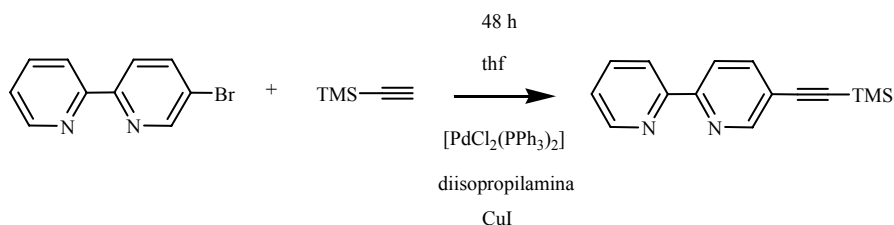
A continuació, es dissol el trimetil(2-piridil)estany en 100 ml de *m*-xilè i s'hi addicionen els compostos 2,5-dibromopiridina i [Pd(PPh₃)₄] tot escalfant la mescla a 120 °C durant 24 hores (esquema 1.10).



Esquema 1.10.

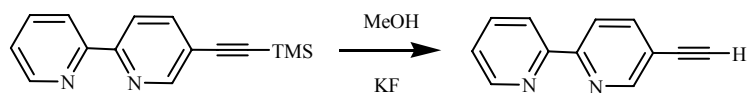
Passat aquest temps s'extreu i es purifica la fase orgànica per columna. El producte desitjat s'obté finalment després de sublimar a 50 °C la mescla de productes inseparables cromatogràficament (final i 2,5-dibromopiridina) obtinguts de la columna. El rendiment és del 40%.

Després d'obtenir el lligand 5-bromo-2,2'-bipiridina, el següent pas fou la incorporació del fragment acetilè mitjançant l'acoblament creuat de *Sonogashira*, catalitzat per $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en presència de CuI i diisopropilamina.⁸⁹ Mitjançant aquests reactius, en thf com a medi, s'obté la substitució de l'halogen de la 2,2'-bipiridina pel fragment trimetilsililacetilè. La separació per columna permet l'obtenció de la 5-(2-trimetilsilil-1-etinil)-2,2'-bipiridina amb un rendiment del 70% (esquema 1.11).



Esquema 1.11.

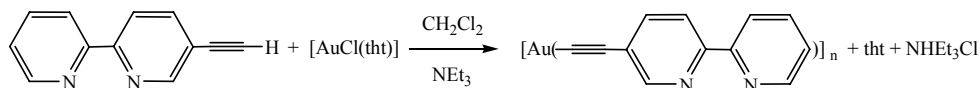
Finalment s'obté la 5-etinil-2,2'-bipiridina en tractar el compost 5-(2-trimetilsilil-1-etinil)-2,2'-bipiridina amb 2 equivalents de KF en MeOH (esquema 1.12).



Esquema 1.12.

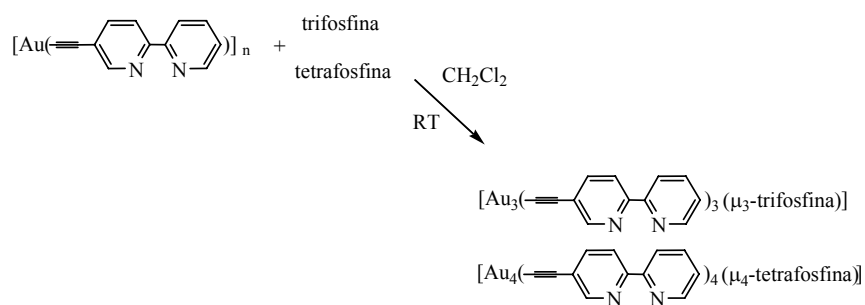
Una vegada es disposa del lligand 5-etinil-2,2'-bipiridina, el mètode utilitzat per a l'obtenció dels productes finals és similar al descrit per als compostos acetilènics de Au(I) amb piridina terminal i consisteix en sintetitzar inicialment el polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)]_n$ i seguidament trencar-lo mitjançant la reacció amb la fosfina desitjada.

En una primera etapa (esquema 1.13) es dissol la 5-etinil-2,2'-bipiridina ($\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$) en CH_2Cl_2 , a temperatura ambient, juntament amb la quantitat equimolar de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ i un excés de NEt_3 . Passats uns 30 minuts, precipita un sòlid groc molt fi que correspon al polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)]_n$. Aquest es filtra i es renta diverses vegades amb acetona, CH_2Cl_2 i èter per tal d'eliminar les possibles restes del lligand tetrahidrotiofè.¹⁴

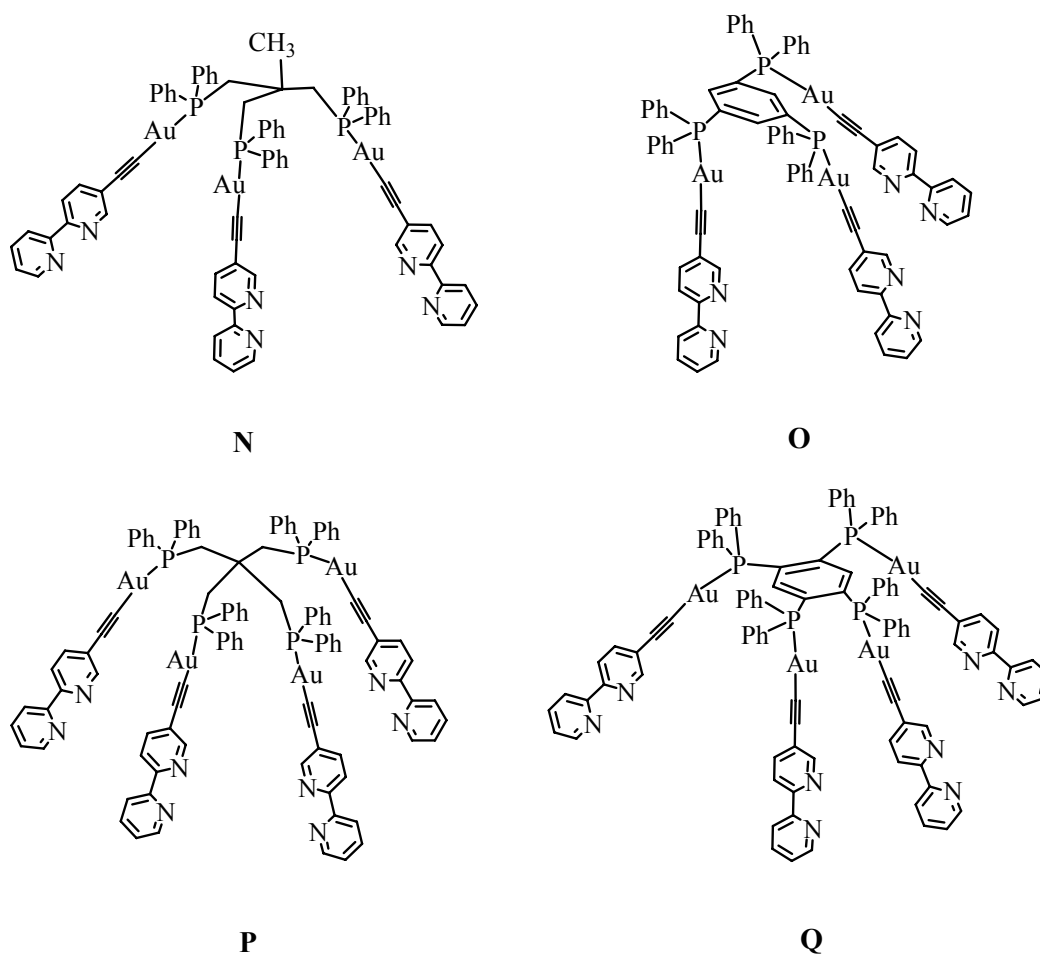


Esquema 1.13.

La formació dels corresponents compostos tri i tetranuclears (esquema 1.15) té lloc agitant una suspensió del polímer en CH_2Cl_2 durant 3 hores en presència de la quantitat estequiomètrica de tri, o tetrafosfina (esquema 1.14).



Esquema 1.14.



Esquema 1.15.

De la mateixa manera que els compostos anàlegs de Au(I) amb piridina terminal descrits en l'apartat 1.2, la reacció se segueix per RMN de ^{31}P . En tots els casos, l'aparició d'un únic senyal a desplaçaments més grans respecte a les tri o tetrafosfines lliures confirma la coordinació d'aquestes al centre metàl·lic, tal com es mostra en la figura 1.26 per al compost $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_4(\mu_4\text{-tetrphos})]$ (**P**).

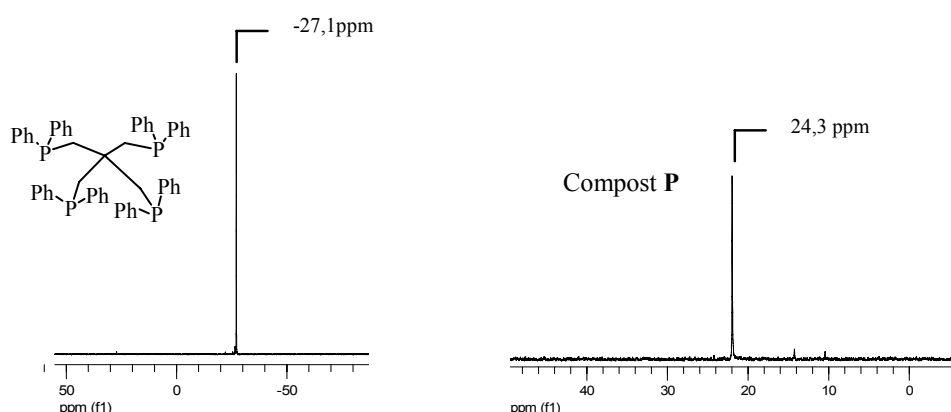


Figura 1.26.- RMN de ^{31}P de control de la tetrphos lliure i formant part del complex $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_4(\mu_4\text{-tetrphos})]$ (**P**).

Una vegada finalitzada la reacció, es filtra la suspensió resultant i s'obté una solució lleugerament groga excepte per al compost **P**, per al que s'obté una solució completament incolora. La posterior recristal·lització en diclorometà/èter dona lloc a la formació de sòlids cristal·lins amb rendiments elevats.

Els compostos sintetitzats s'han caracteritzat mitjançant RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , IR, espectrometria de masses ESI(+) i anàlisi elemental.

Els espectres d'IR enregistrats evidencien la formació dels complexos. En tots ells, s'observa una banda sobre 2115 cm^{-1} que correspon a la freqüència de vibració del triple enllaç unit a l'àtom d'or. Aquesta banda es troba desplaçada entre 15 i 20 cm^{-1} cap a freqüències més altes respecte a la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del lligand 5-etinil-2,2'-bipiridina.⁸⁹

Els espectres de RMN de ^1H enregistrats mostren els senyals corresponents als protons de les 2,2'-bipiridines terminals així com els senyals corresponents a les tri i tetrafosfines pont. Cal dir que s'observen lleugeres variacions respecte als desplaçaments dels protons bipiridínics del lligand orgànic 5-etinil-2,2'-bipiridina sense coordinar als àtoms d'or. Pel que fa als senyals corresponents als protons de les tri i tetrafosfines, aquests es desplacen cap a camps més baixos en enllaçar-se la fosfina al centre metàl·lic.

A tall d'exemple, la figura 1.27 mostra l'espectre RMN de ^1H del compost derivat de la 1,3,5-*tris*(difenílfosfino)benzè (**O**).

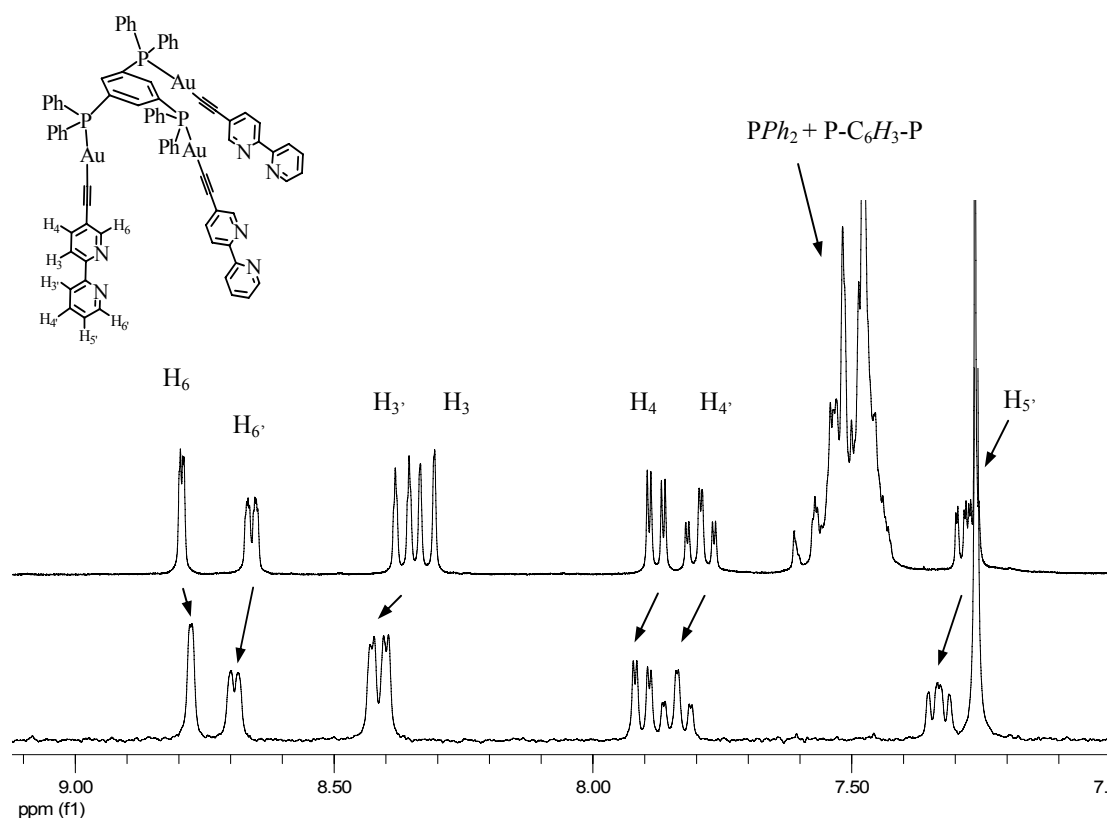


Figura 1.27.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^1H en CDCl_3 de la 2,2'-bipiridina terminal del compost **O** (a dalt) i del lligand lliure 5-etinil-2,2'-bipiridina (a baix).

Pel que fa a l'assignació dels senyals dels espectres de RMN de ^{13}C es va recórrer a la realització d'espectres bidimensionals de RMN HSQC de ^1H - ^{13}C i HMBC de ^1H - ^{13}C , així com també a la bibliografia.¹⁴ En l'espectre de RMN de ^{13}C del compost **N** (figura 1.28), s'observen els senyals dels diferents carbonis no equivalents de les 2,2'-bipiridines terminals juntament amb els senyals corresponents als carbonis dels fenils i de la trifosfina 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età.

De la mateixa manera que en els compostos amb piridina terminal, els carbonis acetilènics més pròxims a l'àtom de fòsfor P-Au-C≡C apareixen a desplaçaments pròxims als 140 ppm amb $J \approx 140$ Hz, mentre que els carbonis més allunyats P-Au-C≡C apareixen als voltants dels 100 ppm i amb constants d'acoblament de 25 Hz aproximadament.

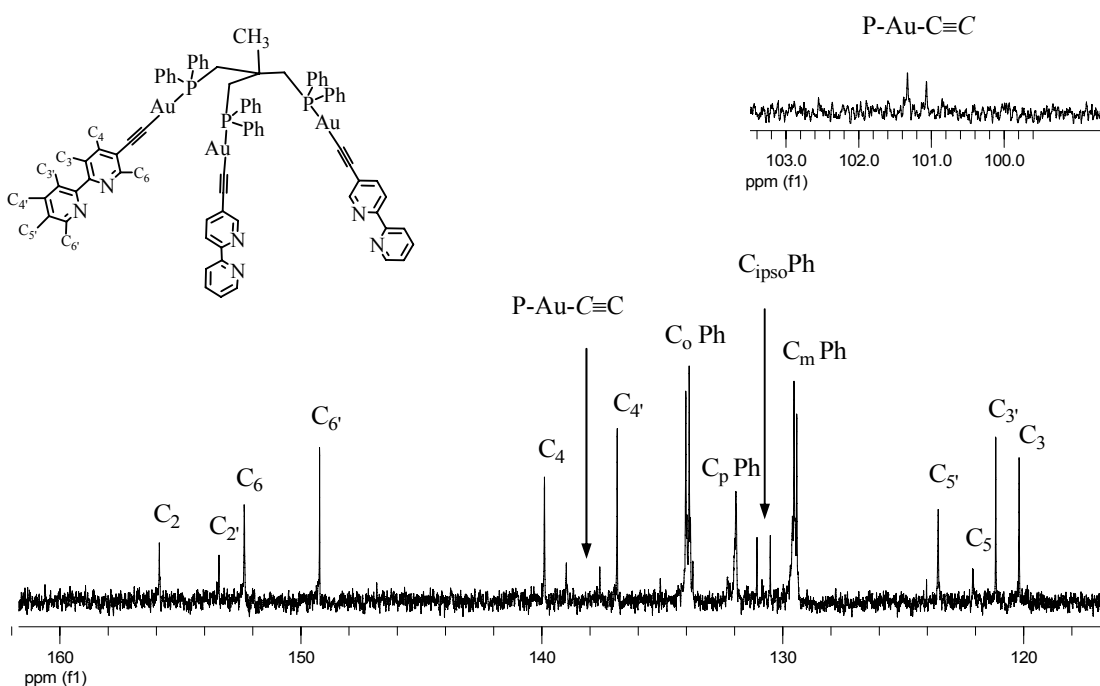


Figura 1.28.- Ampliació de la zona de camps més baixos de l'espectre de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compost $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (**N**).

Els espectres de masses ESI(+) (figura 1.29) mostren els senyals corresponents a les espècies $[\text{M}+\text{H}]^{++}$ i $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, pel que fa als derivats de les trifosfines, i $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ i

$[M+3H^+]^{3+}$ per als derivats de les tetrafosfines, sent el pic més intens en tots els casos el pertanyent a l'espècie diprotonada doblement carregada.

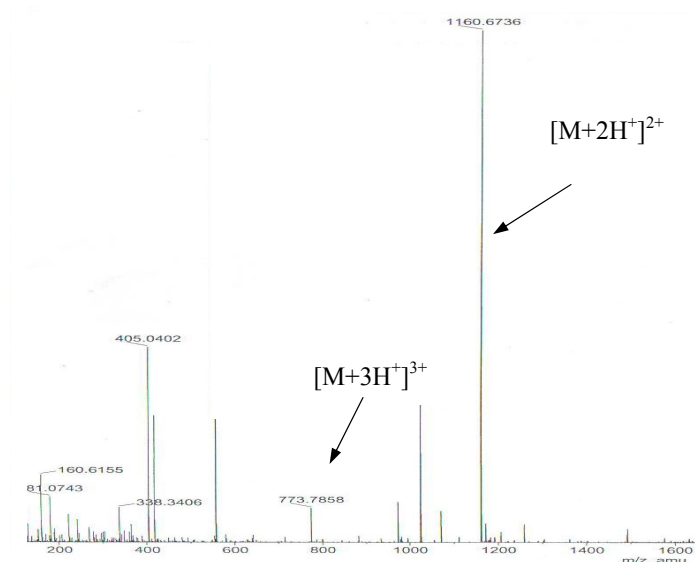


Figura 1.29.- Espectre de masses ESI(+) del compost tetranuclear $[Au_4(C\equiv CC_{10}H_7N_2)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (**Q**).

Cal destacar que per al compost derivat 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè (**Q**) s'han pogut obtenir monocristalls (figura 1.30) aptes per a resoldre'n l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X (figura 1.31).

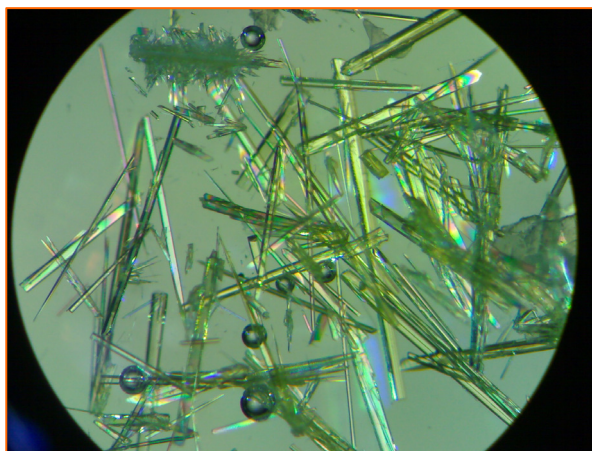


Figura 1.30.- Cristalls obtinguts del compost tetranuclear $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (Q).

Els paràmetres de cel·la són: $a = 18,968(6) \text{ \AA}$, $b = 26,458(8) \text{ \AA}$, $c = 20,5749(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ i $V = 10323(5) \text{ \AA}^3$. El grup espacial és Pbcn, ortoròmbic.

A la taula 1.9 es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç d'aquest compost.

Au(1)⋯Au(1')	3,0787(17)	P(1)-Au(1)-C(4)	177,7(5)
Au(2)⋯Au(2')	3,1180(14)	Au(1)-C(4)-C(5)	173,6(18)
Au(1)-P(1)	2,285(4)	P(2)-Au(2)-C(21)	174,8(5)
Au(1)-C(4)	2,045(19)	Au(2)-C(21)-C(22)	173,5(16)
Au(2)-P(2)	2,287(4)	C(4)-Au(1)⋯Au(1')	102,1(5)
Au(2)-C(21)	2,012(16)	P(1)-Au(1)⋯Au(1')	80,15(12)
C(21)-C(22)	1,20(16)	C(21)-Au(2)⋯Au(2')	106,4(4)
C(4)-C(5)	1,17(2)	P(2)-Au(2)⋯Au(2')	77,99(11)
C(1)-C(2)	1,44(2)	C(1)-C(2)-P(1)	117,1(12)

Taula 1.9.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost Q.

L'estructura molecular del compost (figura 1.31) mostra l'existència d'interaccions Au...Au intramoleculars $Au1 \cdots Au1' = 3,0787(17) \text{ \AA}$ i $Au2 \cdots Au2' = 3,1180(14) \text{ \AA}$ entre metalls de diferents braços.

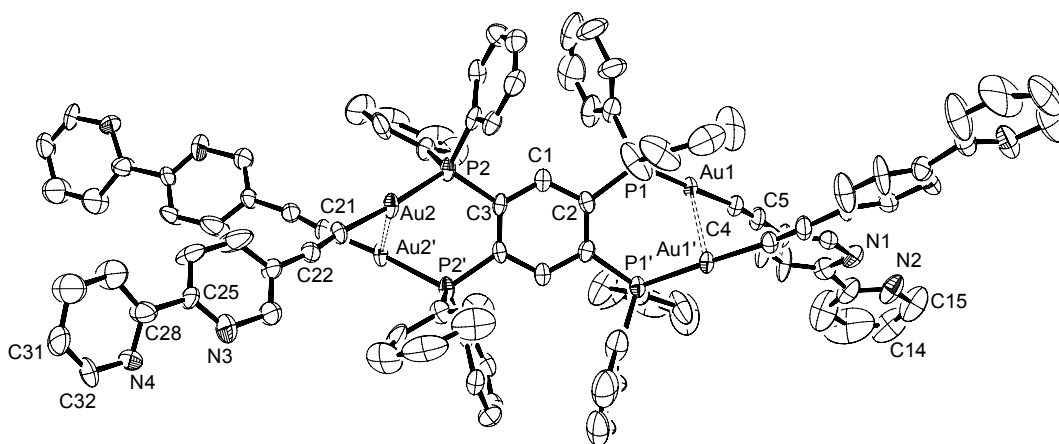


Figura 1.31.- Estructura molecular del compost $[Au_4(C \equiv C-C_{10}H_7N_2)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (**Q**).

En la bibliografia es descriu, únicament, un exemple d'estructura cristal·lina on la fosfina 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè està unida a 4 àtoms de Au. L'any 1996 *Yam i col·laboradors* van publicar l'estructura cristal·lina del compost $[Au_4(C \equiv CC_6H_5)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$.⁹⁰ Aquesta presenta una disposició anàloga a la del compost **Q** amb un sol valor per a la distància Au...Au ($3,1541(4) \text{ \AA}$) que resulta ser més gran que les dues distàncies Au...Au trobades en l'estructura cristal·lina de l'espècie $[Au_4(C \equiv CC_{10}H_7N_2)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (**Q**).

Si s'analitzen les distàncies Au-P i Au-C per al compost **Q** (taula 1.9) s'observa que són comparables a les dels compostos acetilènics de Au(I) amb bipiridina terminal i difosfines pont sintetitzats molt recentment.^{14,91}

Pel que fa referència als angles P-Au-C, Au-C-C són tots pròxims a la linealitat i similars als del compost $[Au_4(C \equiv CC_6H_5)_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$.

Els angles diedres entre els anells aromàtics més pròxims a l'àtom d'or dels fragments bipiridínics i l'anell benzè central de la tetrafosfina es troben en l'interval $35,81\text{-}61,94 \text{ \AA}$.

En la figura 1.31 s'observa com la disposició entre dos grups ($C\equiv CC_{10}H_7N_2$) adjacents està més pròxima a una estructura creuada que no a una de radial, amb uns angles de torsió P2-Au2-Au2'-P2' i P1-Au1-Au1'-P1' de $75,78(15)^\circ$ i $74,34(15)^\circ$ respectivament. Cal dir finalment, que en l'empaquetament del cristall no s'observa l'existència d'interaccions dèbils de cap tipus.

1.7.- ESTUDI DE LES PROPIETATS FOTOFÍSQUES DELS COMPOSTOS ACETILÈNICS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB BIPYRIDINA TERMINAL

1.7.1.- ESTUDI DELS ESPECTRES D'ABSORCIÓ

Els espectres d'absorció dels complexos **N**, **O**, **P** i **Q** han estat enregistrats en CH₂Cl₂ a temperatura ambient (taula 1.10).

Tots els complexos mostren absorpcions intenses d'alta energia en l'interval comprès entre 250-340 nm. La banda centrada a aproximadament 250 nm és també present en els espectres d'absorció de les polifosfines lliures, i ha estat assignada a una transició pròpia de la fosfina (*intraligand*).

Compost	Dades d'absorció	Dades d'emissió
	λ_{abs} , nm ($10^{-3} \epsilon$, M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} , nm (τ , μs)
N	251 (31,5), 317 (88,3), 330 (84,3)	352, 364, 500, 534 (CH ₂ Cl ₂ 298K)
		414, 437, 543 <i>sh.</i> , 638 (1,1) (sòlid)
O	250 (53,6), 317 (93,3), 330 (92,1)	387, 496 ^d , 534 ^d (CH ₂ Cl ₂ 298K)
		418 <i>sh.</i> , 440, 512 <i>sh.</i> , 567 (7,7) (sòlid)
P	251 (64,4), 318 (133,3), 331 (137,0)	370, 501, 534 (CH ₂ Cl ₂ 298K)
		423, 506 <i>sh.</i> , 547, 586 (4,4) (sòlid)
Q	251 (103,9), 322 (160,2), 332 (144,2)	366, 498, 535 (CH ₂ Cl ₂ 298K)
		429 ^d , 503 ^d , 604 <i>sh.</i> , 599 (0,2) (sòlid)

^dpoc intensa
sh. Shoulder (*espatlla*)

Taula 1.10.- Dades d'absorció (en solució) i d'emissió (en solució i en estat sòlid) dels compostos **N**, **O**, **P** i **Q**.

L'estructura vibracional de l'absorció electrònica en l'interval 317-332 nm, amb espaiats aproximats de 1240 cm⁻¹, més pròxims a les freqüències típiques del grup bipyridina que a

les del fragment acetilè, permeten assignar aquesta banda a la transició del lligand $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C \equiv CC_{10}H_7N_2$), com ja s'ha proposat en estudis fotofísics anàlegs amb compostos acetilènics de Au(I) amb bipyridina.^{14,91}

L'absorció dels compostos es va dur a terme a concentracions baixes (10^{-6} M) (figura 1.32), seguint la mateixa metodologia emprada en els compostos anàlegs de Au(I) amb piridina terminal, per intentar reduir al mínim l'establiment de possibles interaccions aurofíliques intermoleculares en solució.

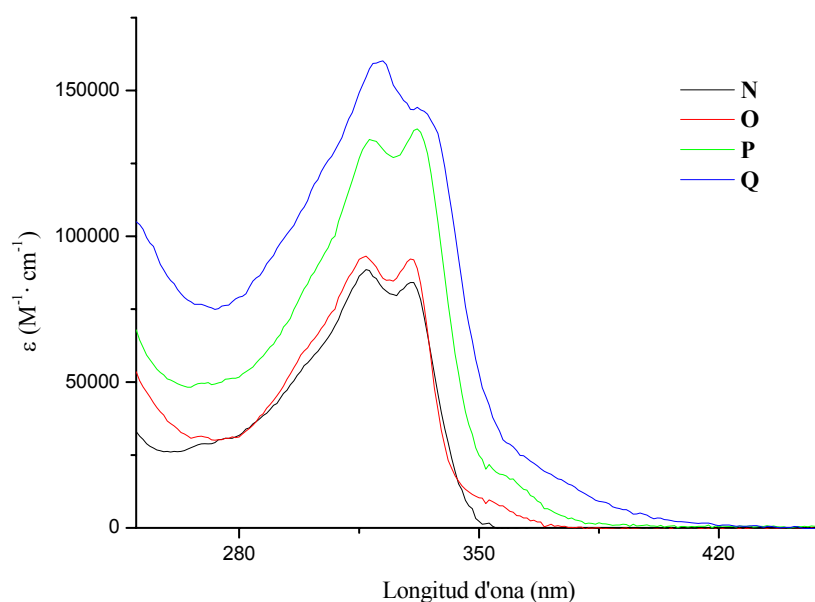


Figura 1.32.- Espectres d'absorció dels compostos N, O, P i Q en CH_2Cl_2 (10^{-6} M).

De la mateixa manera que per als compostos tri i tetranuclears de Au(I) amb piridina terminal, l'existència de cromòfors addicionals no fa variar la posició ni el perfil de les bandes d'absorció.

Encara que en els espectres de RMN de ^{13}C dels complexos estudiats en aquest apartat, no s'observa cap indicatiu de possibles interaccions aurofíliques intramoleculares en solució, l'espectre d'absorció del compost Q presenta un lleuger eixamplament. Curiosament, aquesta característica coincideix amb el fet que aquest compost ha estat l'únic que s'ha

caracteritzat mitjançant difracció de raigs X, i que presenta interaccions aurofíliques intramoleculares.

Si s'analitza la dependència dels coeficients d'extinció en funció de la nuclearitat dels compostos, s'observa com les mostres **N** i **O** presenten valors similars (trinuclears) mentre que per als compostos **P** i **Q** el coeficient d'extinció és superior arribant al valor relatiu esperat en tractar-se de compostos tetranuclears.

1.7.2.- ESTUDI DELS ESPECTRES D'EMISSIÓ

Tots els complexos emeten en solució i en estat sòlid a temperatura ambient. Els espectres d'emissió en solució excitant a $\lambda = 330$ nm presenten dues bandes d'emissió, una a alta energia centrada en l'interval comprès entre 350-400 nm i l'altra a energies més baixes i situada al voltant de 530 nm (figura 1.33).

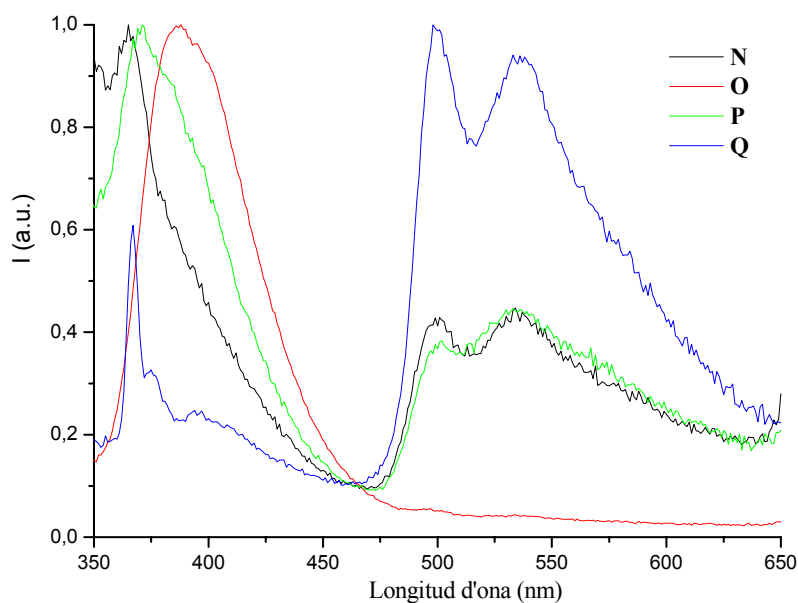


Figura 1.33.- Espectres d'emissió normalitzats, a temperatura ambient, dels compostos **N**, **O**, **P** i **Q** en CH_2Cl_2 sense desoxigenar.

En els espectres d'emissió enregistrats en CH_2Cl_2 després d'haver desoxigenat la mostra amb argó durant 15 minuts s'observa, en tots els casos, com les bandes a energies baixes augmenten d'intensitat considerablement.

L'emissió dels sòlids excitant a una longitud d'ona de 370 nm presenta el mateix perfil que en solució, tot i que les bandes a longituds d'ona baixes passen a ser menys intenses.

Cal dir, que els màxims de les bandes apareixen lleugerament desplaçats cap a energies més baixes respecte a les bandes d'emissió en solució (figura 1.34).

La similitud entre els espectres d'emissió dels 4 compostos analitzats que contenen el mateix fragment acetilè, suggereix que els estats implicats estan localitzats principalment en la unitat $-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$.

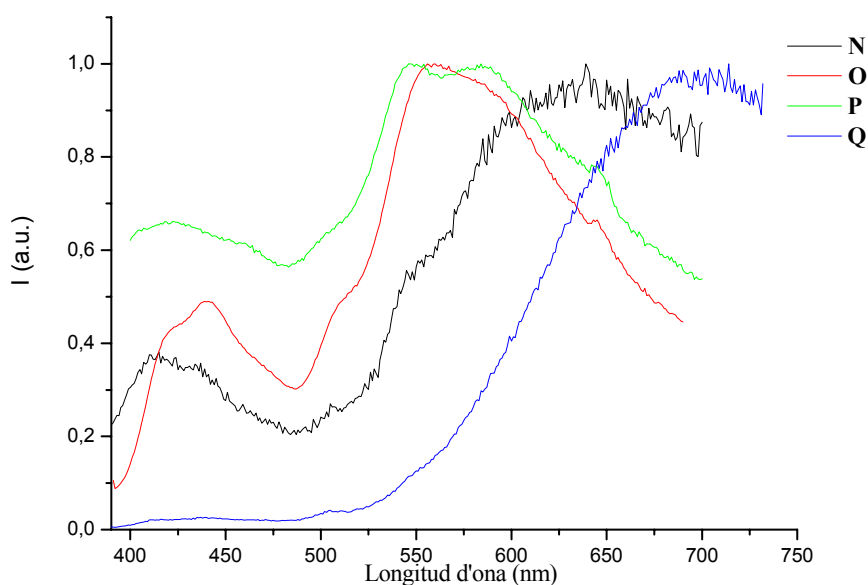


Figura 1.34.- Espectres d'emissió normalitzats en estat sòlid, a temperatura ambient, dels compostos **N**, **O**, **P** i **Q**.

Els espectres d'excitació en solució recollint a altes i baixes energies reproduïxen la mateixa banda d'absorció que té el seu origen en el lligand ($\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$).

Estudis fotofísics de derivats de la 5-etinil-2,2'-bipiridina⁹² mostren, per a aquests compostos, una forta fluorescència entre 345-414 nm i una molt dèbil fosforescència en

l'interval comprés entre 505-550 nm. A més, en els compostos tipus $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PR}_3)]$ la unitat AuPR_3 és capaç de millorar, eficientment, l'emissió des de l'estat triplet (fosforescència) dels cromòfors $\text{C}\equiv\text{CR}$.^{29,32,93-98}

Aquests fets, juntament amb el *quenching* que produeix l'oxigen a la banda d'energies baixes, sembla indicar que les bandes d'emissió podrien ésser degudes a estats originats en el lligand ($\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$), però pertorbats en un cert grau pel metall, assignant la banda a altes energies a una transició $^1[\pi\rightarrow\pi^*]$ (*intraligand*) i a la de longituds d'ona més grans a la transició $^3[\pi\rightarrow\pi^*]$ (*intraligand*).

A més, els temps de vida mesurats en estat sòlid es troben en el rang dels microsegons (μs) (taula 1.10), fet que concorda amb l'emissió fosforescent corresponent a la transició menys energètica des d'un estat excitat triplet ($^3[\pi\rightarrow\pi^*]$).

Afegir finalment que aquest comportament emissiu dual ja ha estat recentment descrit en la bibliografia,^{14,91} per a compostos acetilènics binuclears de Au(I) amb biperidina terminal.

1.8.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Puddephatt, R. J. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 2012-2027.
- (2) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 3968-3981.
- (3) Hurst, S. K.; Cifuentes, M. P.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Asselberghs, I.; Persoons, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 642, 259-267.
- (4) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Abrisqueta, M. D.; de Arellano, M. C. R.; Jones, P. G.; Humphrey, M. G.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Organometallics* **2000**, 19, 2968-2974.
- (5) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Coco, S.; Gomez-Sal, P.; Martin, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 2200-2208.
- (6) Espinet, P. *Gold Bulletin* **1999**, 32, 127-134.
- (7) Bruce, M. I.; Jevric, M.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; White, A. H.; Zaitseva, N. N. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 361-370.
- (8) Lagunas, M. C.; Fierro, C. M.; Pintado-Alba, A.; de la Riva, H.; Betanzos-Lara, S. *Gold Bulletin* **2007**, 40, 135-141.
- (9) Li, P.; Ahrens, B.; Bond, A. D.; Davies, J. E.; Koentjoro, O. F.; Raithby, P. R.; Teat, S. J. *Dalton Transactions* **2008**, 1635-1646.
- (10) Vogler, A.; Kunkely, H. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219, 489-507.
- (11) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W. *Chemical Society Reviews* **1999**, 28, 323-334.
- (12) Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C. *Topics in Current Chemistry* **2005**, 257, 1-32.
- (13) Yip, S. K.; Lam, W. H.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W. W. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 3639-3648.
- (14) Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Barquero, N.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2008**, 27, 646-659.

- (15) Puddephatt, R. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *216*, 313-332.
- (16) Burchell, T. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 2812-2818.
- (17) Hunks, W. J.; Lapierre, J.; Jenkins, H. A.; Puddephatt, R. J. *Dalton Transactions* **2002**, 2885-2889.
- (18) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Alvarez-Falcon, M. M.; Bautista, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 5707-5712.
- (19) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Alvarez-Falcon, M. M.; Jones, P. G. *Organometallics* **2005**, *24*, 5956-5963.
- (20) Habermehl, N. C.; Jennings, M. C.; McArdle, C. P.; Mohr, F.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 5004-5014.
- (21) Habermehl, N. C.; Mohr, F.; Eisler, D. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **2006**, *84*, 111-123.
- (22) Tang, H. S.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 22-25.
- (23) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Alvarez-Falcon, M. M.; Jones, P. G. *Chemical Communications* **2004**, 2658-2659.
- (24) Habermehl, N. C.; Eisler, D. J.; Kirby, C. W.; Yue, N. L. S.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 2921-2928.
- (25) McArdle, C. P.; Irwin, M. J.; Jennings, M. C.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Chemistry a European Journal* **2002**, *8*, 723-734.
- (26) McArdle, C. P.; Van, S.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3959-3965.
- (27) Mohr, F.; Eisler, D. J.; McArdle, C. P.; Atieh, K.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *670*, 27-36.
- (28) Cheung, K. L.; Yip, S. K.; Yam, V. W. W. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 4451-4462.
- (29) Chao, H. Y.; Lu, W.; Li, Y. Q.; Chan, M. C. W.; Che, C. M.; Cheung, K. K.; Zhu, N. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14696-14706.

- (30) Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Shardlow, E. J. *Dalton Transactions* **2007**, 2631-2633.
- (31) Pintado-Alba, A.; de la Riva, H.; Nieuwhuyzen, M.; Bautista, D.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Lagunas, M. C. *Dalton Transactions* **2004**, 3459-3467.
- (32) Ferrer, M.; Rodriguez, L.; Rossell, O.; Pina, F.; Lima, J. C.; Bardia, M. F.; Solans, X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 678, 82-89.
- (33) Che, C. M.; Yip, H. K.; Lo, W. C.; Peng, S. M. *Polyhedron* **1994**, 13, 887-890.
- (34) Christina, H.; Mcfarlane, E.; Mcfarlane, W. *Polyhedron* **1988**, 7, 1875-1879.
- (35) Schmidbaur, H.; Stutzer, A.; Bissinger, P. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1992**, 47, 640-644.
- (36) Pons, A.; Rossell, O.; Seco, M.; Solans, X.; FontBardia, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 514, 177-182.
- (37) Yam, V. W. W. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1997**, 106, 75-84.
- (38) Maspero, A.; Kani, I.; Mohamed, A. A.; Omary, M. A.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 5311-5319.
- (39) Hong, X.; Cheung, K. K.; Guo, C. X.; Che, C. M. *Dalton Transactions* **1994**, 1867-1871.
- (40) Jones, P. G.; Thone, C. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1992**, 48, 1312-1314.
- (41) Payne, N. C.; Ramachandran, R.; Puddephatt, R. J. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1995**, 73, 6-11.
- (42) Eggleston, D. S.; Chodosh, D. F.; Girard, G. R.; Hill, D. T. *Inorganica Chimica Acta* **1985**, 108, 221-226.
- (43) Balch, A. L.; Fung, E. Y.; Olmstead, M. M. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 5181-5186.

- (44) Li, D.; Hong, X.; Che, C. M.; Lo, W. C.; Peng, S. M. *Dalton Transactions* **1993**, 2929-2932.
- (45) Brandys, M. C.; Puddephatt, R. J. *Chemical Communications* **2001**, 1280-1281.
- (46) Stott, T. L.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 620-627.
- (47) Onaka, S.; Yaguchi, M.; Yamauchi, R.; Ozeki, T.; Ito, M.; Sunahara, T.; Sugiura, Y.; Shiotsuka, M.; Horibe, M.; Okazaki, K.; Iida, A.; Chiba, H.; Inoue, K.; Imai, H.; Sako, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 57-68.
- (48) Kui, S. C. F.; Huang, J. S.; Sun, R. W. Y.; Zhu, N. Y.; Che, C. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4663-4666.
- (49) Brandys, M. C.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Dalton Transactions* **2000**, 4601-4606.
- (50) Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; McKenzie, J. M.; Barbour, L. J.; Raubenheimer, H. G. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2004**, *59*, 1605-1617.
- (51) Narayanaswamy, R.; Young, M. A.; Parkhurst, E.; Ouellette, M.; Kerr, M. E.; Ho, D. M.; Elder, R. C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2506-2517.
- (52) Tzeng, B. C.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3978-3984.
- (53) Ho, S. Y.; Cheng, E. C. C.; Tiekink, E. R. T.; Yam, V. W. W. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 8165-8174.
- (54) Marques, L. L.; Manzoni de Oliveira, G.; Schulz Lang, E.; Burrow, R. A. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2005**, *60*, 318-321.
- (55) VanCalcar, P. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5231-5238.

- (56) Cooper, M. K.; Henrick, K.; Mcpartlin, M.; Latten, J. L. *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *65*, L185-L186.
- (57) Sevillano, P.; Garcia, M. E.; Habtemariam, A.; Parsons, S.; Sadler, P. J. *Metall-Based Drugs* **1999**, *6*, 211-221.
- (58) Milton, H. L.; Wheatley, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 3211-3220.
- (59) Friedrichs, S.; Jones, P. G. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **2000**, *56*, 56-57.
- (60) Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205*, 201-228.
- (61) Yam, V. W. W.; Cheng, E. C. C. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1806-1813.
- (62) Koshevoy, I. O.; Karttunen, A. J.; Tunik, S. P.; Haukka, M.; Selivanov, S. I.; Melnikov, A. S.; Serdobintsev, P. Y.; Pakkanen, T. A. *Organometallics* **2009**, DOI: 10.1021/om8010036.
- (63) Koshevoy, I. O.; Lin, Y.-C.; Karttunen, A. J.; Chou, P.-T.; Vainiotalo, P.; Tunik, S. P.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2094-2102.
- (64) de la Riva, H.; Nieuwhuyzen, M.; Fierro, C. M.; Raithby, P. R.; Male, L.; Lagunas, M. C. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 1418-1420.
- (65) Yam, V. W. W.; Cheung, K. L.; Yip, S. K.; Cheung, K. K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 196-209.
- (66) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W.; Wong, K. M. C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *578*, 3-30.
- (67) Becker, R. S. *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*; Wiley-Interscience, New York, **1969**; Vol. p. 234-238.
- (68) Yam, V. W. W.; Choi, S. W. K.; Cheung, K. K. *Dalton Transactions* **1996**, 3411-3415.
- (69) Pawlowski, V.; Kunkely, H.; Vogler, A. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1309-1312.

- (70) Bardaji, M.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Villacampa, M. D.; Villaverde, N. *Dalton Transactions* **2003**, 4529-4536.
- (71) Yamamoto, Y.; Shiotsuka, M.; Okuno, S.; Onaka, S. *Chemistry Letters* **2004**, 33, 210-211.
- (72) Pornestchenko, I. E.; Polyansky, D. E.; Castellano, F. N. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 3412-3421.
- (73) Ferrer, M.; Rodriguez, L.; Rossell, O. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 681, 158-166.
- (74) Naulty, R. H.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Boutton, C.; Persoons, A.; Heath, G. A.; Hockless, D. C. R.; LutherDavies, B.; Samoc, M. *Dalton Transactions* **1997**, 4167-4174.
- (75) Shiotsuka, M.; Yamamoto, Y.; Okuno, S.; Kitou, M.; Nozaki, K.; Onaka, S. *Chemical Communications* **2002**, 590-591.
- (76) Yamamoto, Y.; Shiotsuka, M.; Onaka, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 2905-2911.
- (77) Barbieri, A.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; De Nicola, A.; Quesada, M.; Ziessel, R. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 7359-7368.
- (78) El-ghayoury, A.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, 1512-1523.
- (79) Grosshenny, V.; Ziessel, R. *Dalton Transactions* **1993**, 817-819.
- (80) Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 955-959.
- (81) Harriman, A.; Hissler, M.; Ziessel, R.; DeCian, A.; Fisher, J. *Dalton Transactions* **1995**, 4067-4080.
- (82) Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Fronczek, F. R.; Lukoyanova, O.; Echegoyen, L.; Newkome, G. R. *Chemical Communications* **2005**, 713-715.
- (83) Khan, M. S.; Al-Mandhary, M. R. A.; Al-Suti, M. K.; Hisahm, A. K.; Raithby, P. R.; Ahrens, B.; Mahon, M. F.; Male, L.; Marseglia, E. A.; Tedesco, E.; Friend, R. H.; Kohler, A.; Feeder, N.; Teat, S. J. *Dalton Transactions* **2002**, 1358-1368.

- (84) Osawa, M.; Hoshino, M.; Horiuchi, S.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 112-114.
- (85) Pautzsch, T.; Klemm, E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1569-1575.
- (86) Schmittel, M.; Kalsani, V.; Bats, J. W. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4115-4117.
- (87) Tzalis, D.; Tor, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 852-853.
- (88) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 443-449.
- (89) Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziesel, R. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 1491-1500.
- (90) Yam, V. W. W.; Choi, S. W. K.; Cheung, K. K. *Organometallics* **1996**, *15*, 1734-1739.
- (91) Xu, H. B.; Zhang, L. Y.; Ni, J.; Chao, H. Y.; Chen, Z. N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10744-10752.
- (92) Birckner, E.; Grummt, U. W.; Goller, A. H.; Pautzsch, T.; Egbe, D. A. M.; Al-Higari, M.; Klemm, E. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 10307-10315.
- (93) Hunks, W. J.; MacDonald, M. A.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 5063-5070.
- (94) Lu, W.; Zhu, N. Y.; Che, C. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16081-16088.
- (95) Che, C. M.; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y. Q.; Cheung, K. K. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4985-4991.
- (96) Irwin, M. J.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3541-3547.
- (97) Wong, W. Y.; Liu, L.; Poon, S. Y.; Choi, K. H.; Cheah, K. W.; Shi, J. X. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4496-4504.
- (98) Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N. Y.; Che, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343-2346.

Capítol 2.- Síntesi de subunitats de Au(I) fluorades

2.1.- INTRODUCCIÓ

La química del compostos arílics de Au és va iniciar als anys trenta amb la síntesi del $[\text{AuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$,¹ tot i que no fou fins passades tres dècades quan, dèbilment, va començar l'interès per la caracterització i estudi de les possibilitats d'aquests complexos.²

En la bibliografia es troben molts exemples del treball existent en el camp de la química dels compostos arílics d'or, des dels primers textos de revisió de mitjans de la dècada dels 80³⁻⁶ fins els més actuals.^{7,8}

L'ús de grups fenil substituïts amb halògens ha contribuït en gran mesura al ràpid desenvolupament d'aquesta àrea en els últims anys. La utilització de lligands polihalofenílics i més concretament els polifluorats proporciona una alta estabilitat als complexos de Au(I) ⁴ degut al fet que la seva elevada electronegativitat indueix un cert caràcter iònic a l'enllaç Au-C i probablement també a la retrodonació π del metall Au a l'àtom de carboni.^{9,10}

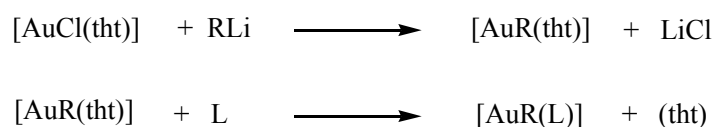
L'estabilitat tèrmica dels complexos polifluoroarílics augmenta amb el nombre d'àtoms de fluor de l'anell aromàtic,¹¹ característica que ha generat l'ús del grup C_6F_5 per a la síntesi de molts compostos neutres i aniònics.⁸

Mentre que tradicionalment foren els complexos arílics mononuclears de Au(I) els derivats més abundants, l'interès creixent en l'estudi i comprensió de les interaccions metall-metall en compostos d'aquest tipus va dirigir els esforços cap a la síntesi de complexos arílics polinuclears de Au(I) on la presència d'interaccions intra i intermoleculars metall-metall poden jugar un paper important i conduir a l'estudi d'interessants propietats òptiques.⁷

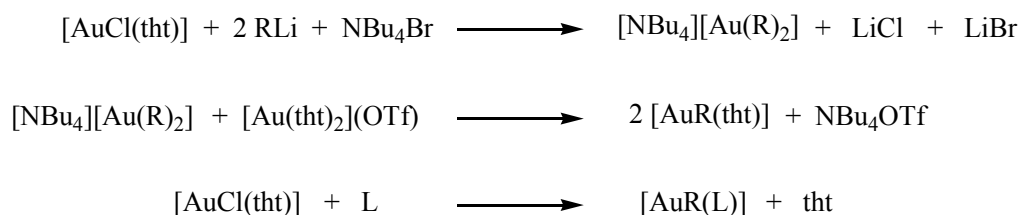
En la bibliografia es troben un gran nombre de compostos mononuclears neutres de Au(I) del tipus $[\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{L})]$, L = lligand P donador).¹²⁻¹⁵ Aquests lligands fòsfor donadors estabilitzen els compostos arílics de Au(I),^{11,16} en part gràcies a la retrodonació $(d \rightarrow d)\pi$ en l'enllaç Au-P.

Per a la síntesi de compostos mononuclears arílics de Au(I) amb fosfina existeixen 2 grans mètodes generals (esquema 2.1-2.3):⁴

1) El mètode 1 consisteix en generar, primerament, l'espècie organometàl·lica d'or [AuR(tht)]. Aquest intermedi es pot aconseguir per dues vies diferents. A partir de la reacció del derivat organolític del grup R desitjat i el compost [AuCl(tht)] (esquema 2.1) o bé en fer reaccionar dues espècies simètriques de Au(I), una d'aniònica i una altra de catiònica per obtenir el derivat asimètric neutre (esquema 2.2). Seguidament se substitueix el lligand poc coordinant per el lligand fòsfor donador. Normalment aquest lligand poc coordinant és l'espècie tetrahidrotiofè, tot i que també s'empren altres lligands (ex: AsPh₃).

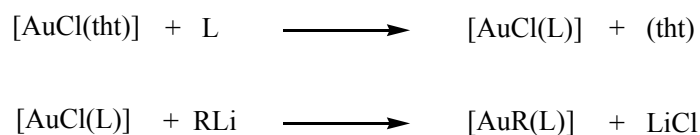


Esquema 2.1.



Esquema 2.2.

2) En el mètode 2 s'enllaça, inicialment, el lligand de fòsfor al centre de Au(I) i després es genera el compost final per substitució del clorur pel grup R que es vol introduir (esquema 2.3).

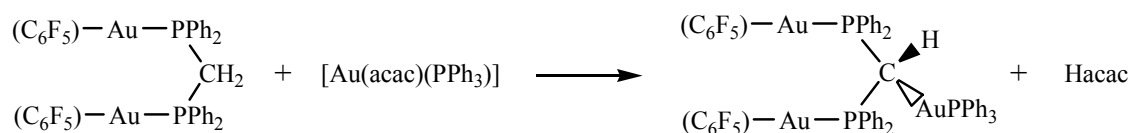


Esquema 2.3.

Es troben descrits, també, un gran nombre d'exemples de compostos arílics binuclears de Au(I) amb el grup pentafluorofenil. En els últims anys han estat publicats molts complexos amb la fórmula general $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu_2\text{-LL}')]]$ (LL' = lligand bidentat fòsfor donador).¹⁷⁻²⁰ Molts d'aquests compostos s'han sintetitzat a partir de la reacció del lligand fòsfor donador amb 2 equivalents de $[\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{tht})]$ (mètode 1).

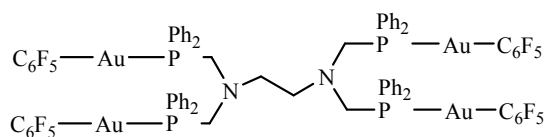
La majoria de compostos arílics trinuclears de Au(I) contenen el grup pentafluorofenil i generalment el lligand pont és una trifosfina com en els exemples $([\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\mu_3\text{-PPh}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)]^{21}$ i $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\mu_3\text{-}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3))]^{19}$). Novament, el mètode més emprat per a la síntesi d'aquests compostos és el que consisteix en generar l'espècie organometàl·lica de Au(I) i tot seguit coordinar el lligand fòsfor donador mitjançant una reacció de desplaçament. Un dels pocs compostos arílics trinuclears de Au(I), amb trifosfina pont, que no conté l'anell pentafluorat és el descrit per *Bardaji i col·laboradors*, $[\text{Au}_3(2,4,6\text{-tris}(\text{trifluorometil})\text{fenil})_3(\mu_3\text{-PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)]^{22}$.

També s'han descrit complexos trinuclears de Au(I) amb fosfines sintetitzats a partir de la substitució d'un hidrogen metilènic del $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ pel AuPPh_3 , gràcies al tractament amb un equivalent de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]^{23}$ (esquema 2.4).



Esquema 2.4.

Els exemples de compostos arílics tetranuclears de Au(I) amb anells aromàtics fluorats ja són més escassos i molts d'ells s'obtenen per reacció de compostos binuclears amb espècies mononuclears d'or,¹³ sent el primer mètode comentat un dels més utilitzats. L'únic exemple, trobat en la bibliografia, de compost arílic tetranuclear de Au(I) amb grups pentafluorofenil i una fosfina tetradentada ha estat descrit recentment per *Fernández i col·laboradors*²⁴ (esquema 2.5).

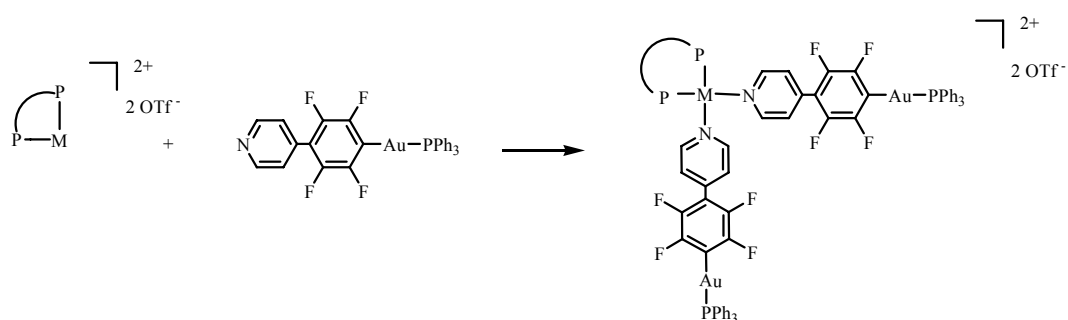


Esquema 2.5.

Amb la intenció d'obtenir espècies de Au(I) potencialment útils per a ser emprades en el camp de la química supramolecular com a metal·lolligands, en el nostre grup de treball, s'havien dissenyat i caracteritzat compostos aniònics simètrics formats per dos grups R units a àtoms d'or, on el grup R és un grup arílic fluorat que conté un àtom donador (nitrogen) en posició terminal ($R = C_5F_4N$, $C_6F_4C_5H_4N$). La peculiaritat d'aquests complexos està en l'existència d'un nitrogen o grup piridina en la posició 4 de l'anell fluorat, així com en l'ús d'anells fluorats per a poder estabilitzar el compost arílic de Au(I), tal com s'ha descrit en múltiples exemples en la bibliografia.

Tanmateix, cap dels diferents intents d'obtenir polígons moleculars emprant aquestes arestes aniòniques fluorades i compostos planoquadrats de pal·ladi i platí va donar resultats satisfactoris.

Així doncs, es va pensar en utilitzar compostos anàlegs als anteriors, però amb la propietat que fossin neutres. Per això es va pensar en l'obtenció d'espècies estabilitzades per un lligand fosfina. En concret, els complexos organometàl·lics de Au(I) sintetitzats foren del tipus $[AuR(PPh_3)]$ on $R = C_5F_4N$, $C_6F_4C_5H_4N$. En aquest cas el compost $[AuC_5F_4N(PPh_3)]$ no va ser útil alhora d'enllaçar-se a complexos de pal·ladi i platí degut a la poca basicitat del nitrogen. Els assajos amb el compost $[AuC_6F_4C_5H_4N(PPh_3)]$ van ser satisfactoris i es va observar com el metal·lolligand mononuclear neutre de Au(I) passava a formar part de l'esfera de coordinació del centre metàl·lic planoquadrat (esquema 2.6).



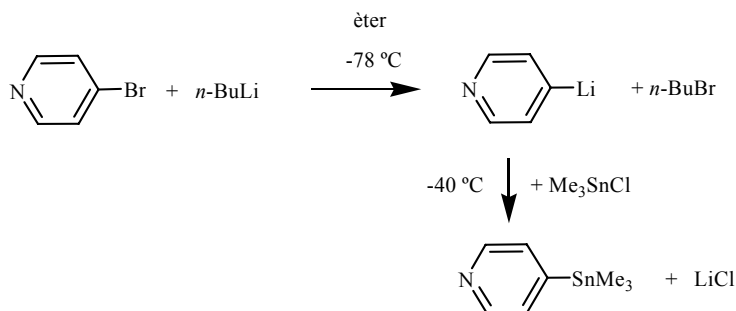
Esquema 2.6.

Així doncs, amb la intenció d'obtenir noves subunitats organometàl·liques de Au(I) útils per a participar en reaccions d'autoassemblatge, tot aprofitant l'experiència adquirida en el nostre grup de recerca, es va pensar en sintetitzar nous compostos polinuclears arílics fluorats de Au(I) amb lligands polifosfina pont (dppm, dppip, dppet, dppa, dppb, dppdph, triphosph i tetraphosph) per a preparar di, tri i tetra derivats de Au(I) amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina terminal. Aquestes unitats podrien ser eficients per unir-se a diferents centres metàl·lics i donar lloc a metal·lomicrocicles supramoleculares heterometàl·lics. Altrament, la presència d'anells fluorats permetria obtenir supramolècules amb cavitats deficientes d'electrons, capaces d'actuar com a amfitrions d'hostes rics en electrons.

2.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS BINUCLEARS DE Au(I) AMB EL GRUP 4-TETRAFLUOROFENILPIRIDINA TERMINAL

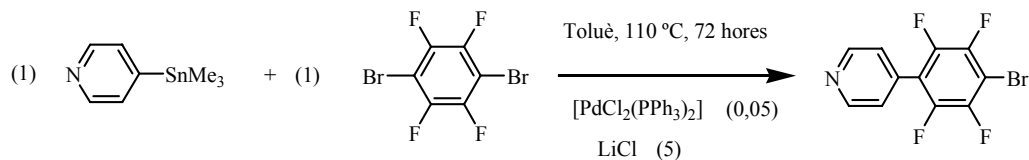
El primer pas va ésser preparar el lligand 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina seguint la metodologia ja desenvolupada pel nostre grup de treball, i que consisteix en obtenir el lligand orgànic mitjançant un acoblament creuat d'*Stille* entre la 4-bromopiridina i el 1,4-dibromotetrafluorobenzè.

S'afegeix *n*-BuLi a una solució de 4-bromopiridina en èter a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ per tal de formar el derivat organolític corresponent. Després d'agitar durant 1 hora, es deixa evolucionar la temperatura fins a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, moment en què s'hi addiciona, gota a gota, una solució de clorur de trimetilestany en èter. Es deixa pujar la temperatura fins a assolir temperatura ambient i després de 30 minuts s'hi addiciona una solució saturada de NH_4Cl , s'extreu la fase orgànica amb èter i es concentra fins a l'obtenció del trimetil(4-piridil)estany en forma d'oli (esquema 2.7).



Esquema 2.7.

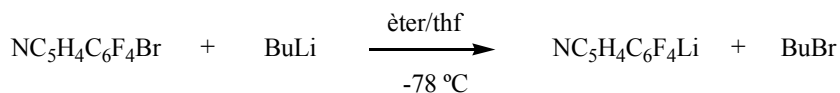
Seguidament es dissol el trimetil(4-piridil)estany en toluè, i s'hi addicionen les quantitats molars apropiades (indicades entre parèntesis en l'esquema 2.8) de 1,4-dibromotetrafluorobenzè, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i LiCl i s'escalfa la mescla a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 72 hores.



Esquema 2.8.

Passat aquest temps, s'obté una suspensió groga. Després de la cromatografia en columna de SiO₂ (CH₂Cl₂ + 2% MeOH) i purificació per sublimació a 60 °C, s'obté el producte desitjat amb un rendiment del 40%.

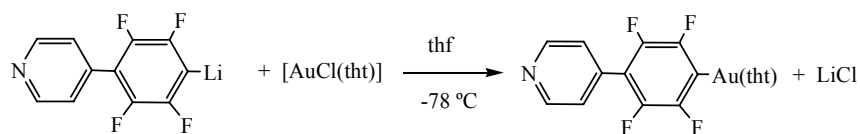
Una vegada es disposa del lligand 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina, el següent pas es introduir l'àtom d'or. La incorporació del Au, en la majoria dels casos, es produeix mitjançant el mètode 1 descrit anteriorment. En un primer pas es prepara el derivat organolític a partir del compost precursor (esquema 2.9).



Esquema 2.9.

Seguidament, té lloc la reacció *in situ* del derivat organolític amb el compost [AuCl(tht)] a baixa temperatura (-78 °C) de manera que es desplaça el lligand cloro i es genera l'espècie [AuR(tht)].

En un principi es va assajar el mètode utilitzant com a dissolvent èter, tot i així es va observar com la formació del lític corresponent (NC₅H₄C₆F₄Li) no era quantitativa degut a la poca solubilitat del compost NC₅H₄C₆F₄Br en el medi de reacció. Es va pensar en emprar com a dissolvent el thf i finalment es va obtenir una conversió raonadament elevada per a addicionar seguidament el compost de Au, tot i que amb un defecte de [AuCl(tht)] (1([AuCl(tht)]):1,4(NC₅H₄C₆F₄Li)) (esquema 2.10).



Esquema 2.10.

Una vegada generada l'espècie organometàl·lica a $-78\text{ }^{\circ}C$, es deixa augmentar la temperatura fins a $-15\text{ }^{\circ}C$. Seguidament s'addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc que es filtra immediatament i s'asseca al buit tot protegint-lo de la llum.

El compost $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$ ha estat caracteritzat per RMN de 1H i ^{19}F . La figura 2.1 mostra l'espectre de RMN de 1H en acetona- d_6 .

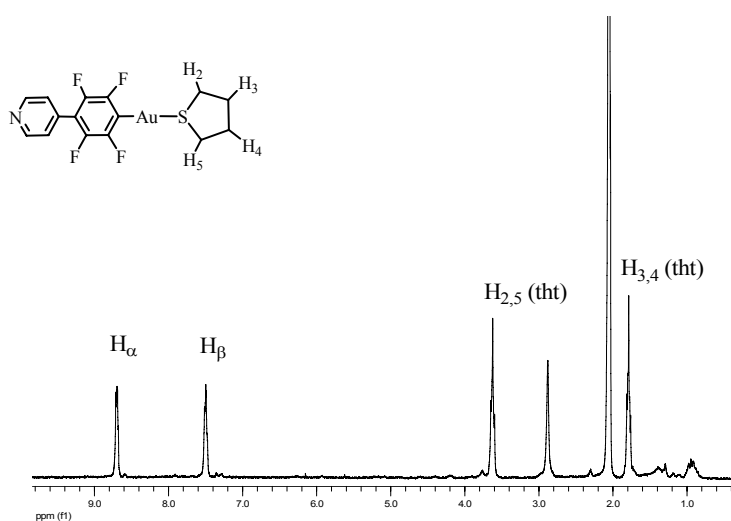
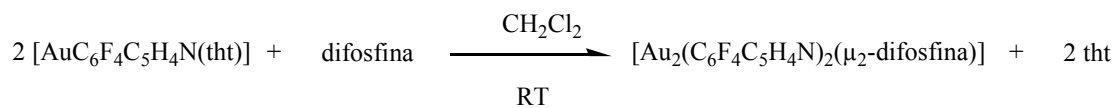


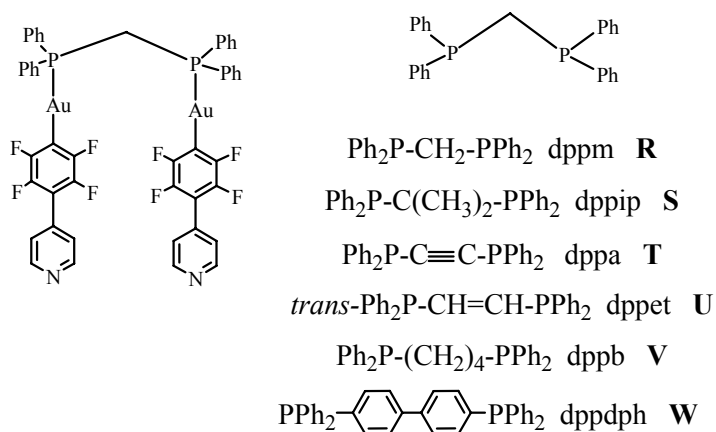
Figura 2.1.- Espectre de RMN de 1H en acetona- d_6 del compost $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$.

L'obtenció dels compostos binuclears fluorats amb lligand difosfina té lloc addicionant a una solució de $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$ en CH_2Cl_2 , a temperatura ambient, la quantitat estequiomètrica de la difosfina corresponent (esquema 2.11).



Esquema 2.11.

A l'esquema 2.12 es mostren els diferents compostos binuclears fluorats de Au(I) amb 4-tetrafluorofenilpiridina i difosfina sintetitzats en aquest treball.



Esquema 2.12.

Com ja s'ha descrit en el capítol anterior, per a comprovar la coordinació de la fosfina se segueix la reacció per RMN de ^{31}P . En tots els casos, l'aparició d'un únic senyal a desplaçaments més alts respecte a la difosfina lliure confirma la coordinació d'aquesta al centre metàl·lic d'or, tal com es mostra en la figura 2.2 per al compost $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (S).

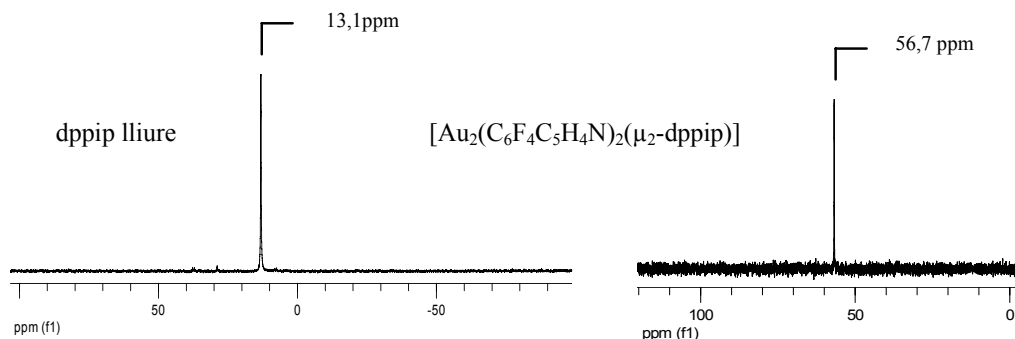


Figura 2.2.- Espectre de RMN de ^{31}P de la dppip lliure i formant part del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (S).

Finalitzada la reacció es filtra la solució, es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació del sòlid desitjat. Tots els compostos binuclears de Au(I) sintetitzats són sòlids blancs i els rendiments es troben en l'interval 50-70%.

Cal comentar, que en alguns casos, el derivat $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$ no es va obtenir pel mètode descrit anteriorment degut a la dificultat per a sintetitzar el producte pur. Es van realitzar proves per intentar esbrinar les causes i es va arribar a la conclusió que un conjunt de factors podien ser els responsables d'aquest comportament. A part de la dificultat, ja comentada, per a generar l'espècie $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$, es va comprovar que el compost $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$ era capaç de competir amb el lligand tetrahidrotiofè (tht) per la coordinació al centre metàl·lic d'or. Així, qualsevol espècie amb un grup piridina terminal present en el medi de reacció ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$, $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$, etc.) podia competir amb el lligand poc coordinant i generar espècies polimèriques i/o provocar la degradació del producte esperat.

Per això, en algun cas, es va dur a terme un mètode alternatiu que consisteix en utilitzar *in situ* el compost $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$. És a dir, una vegada generada l'espècie ($[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$), es deixa augmentar la temperatura de manera gradual fins a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Seguidament, a aquesta temperatura, s'hi addiciona la quantitat estequiomètrica (en relació a la quantitat $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ afegit) de difosfina corresponent i es deixa evolucionar fins a temperatura ambient, es filtra amb celita la suspensió obtinguda i s'hi addiciona hexà. Es

renta el sòlid obtingut amb CH_2Cl_2 , i de la solució s'obté, per precipitació amb hexà, el producte esperat amb rendiments bastant baixos (15-20%), ja que els productes majoritaris de la reacció són mescles de sòlids molt insolubles.

Tot i els intents, les posteriors recristal·litzacions en diferents dissolvents dels productes purs obtinguts no han estat útils per obtenir monocristalls aptes per a resoldre'n l'estructura cristal·lina.

La sèrie de productes sintetitzats s'ha caracteritzat mitjançant RMN de ^1H , ^{31}P , ^{19}F , IR, espectrometria de masses i anàlisi elemental.

En els espectres de RMN de ^1H es poden observar els senyals dels protons H_α i H_β (H_β en alguns casos apareix juntament amb els protons dels grups PPh_2) de les piridines terminals. Aquests apareixen desplaçats cap a camps més alts respecte als del lligand 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina a causa de la coordinació al centre metàl·lic. També s'observen els senyals dels protons de la cadena carbonada entre els àtoms de fòsfor i els senyals corresponents als grups fenils. Aquests senyals es desplacen cap a desplaçaments químics més grans en enllaçar-se la difosfina a l'àtom d'or.

A tall d'exemple, la figura 2.3 mostra l'espectre de RMN de ^1H del compost derivat de la dppa (**T**), on s'observen els senyals corresponents als dos tipus de protons no equivalents de les piridines i també els senyals dels protons dels fenils de la difosfina.

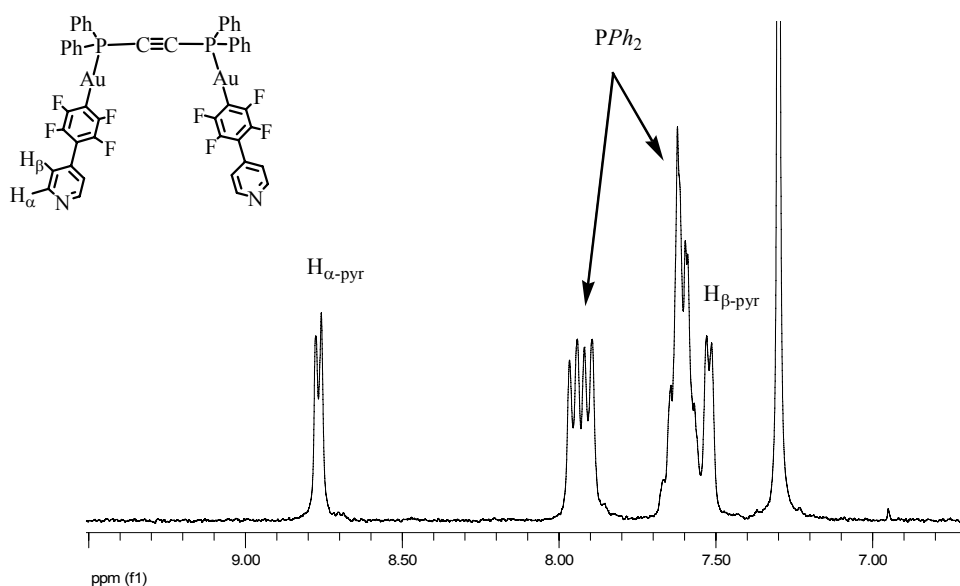


Figura 2.3.- Espectre de RMN de ^1H en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (T).

Pel que fa als espectres de RMN de ^{31}P , s'observa en tots ells un senyal ample que correspon als dos àtoms de fòsfor de les difosfines. Cal dir que en alguns casos (derivat de la dppb (V) i la dppdph (W)) s'han pogut observar els triplets deguts a l'acoblament del fòsfor amb els dos àtoms equivalents de fluor (F_X) més pròxims al centre metàl·lic (figura 2.4).

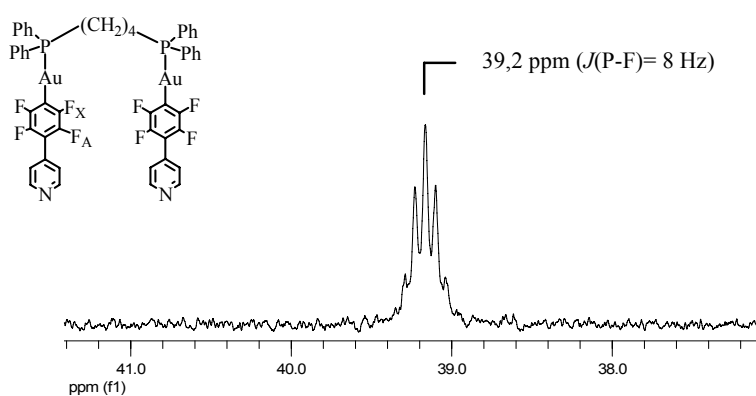


Figura 2.4.- Espectre de RMN de ^{31}P en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (V).

Els espectres de RMN de ^{19}F obtinguts mostren els dos tipus d'àtoms de fluor del fragment organometàl·lic terminal ($-\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$). Aquests senyals, que corresponen a un sistema d'spin AA'XX', presenten diferents tendències respecte als senyals corresponents al lligand lliure 4-(4-bromotetrafluorofenil)piridina (figura 2.5). Mentre que els fluors més pròxims a l'àtom metàl·lic experimenten una variació a camps més baixos típica de la coordinació al centre metàl·lic, els fluors F_A no experimenten un desplaçament significatiu.

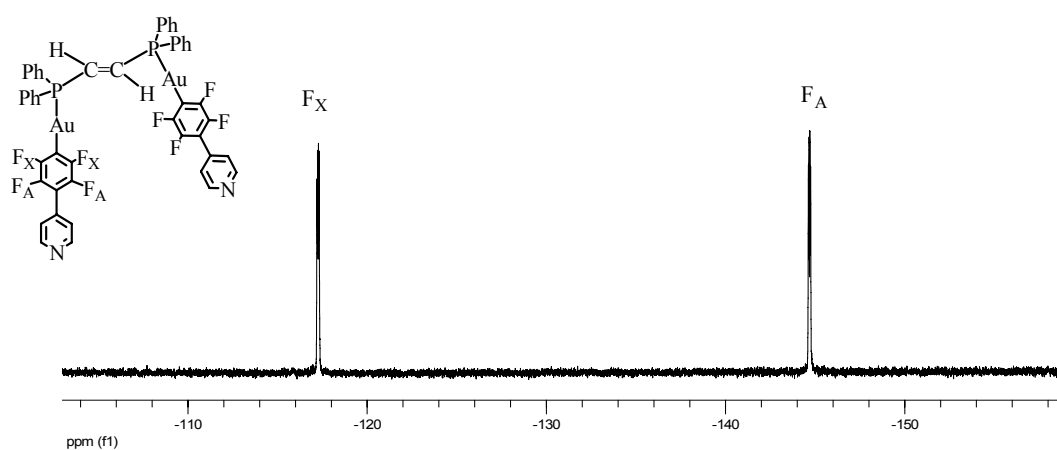


Figura 2.5.- Espectre de RMN de ^{19}F en CDCl_3 del compost binuclear $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppet})](\text{U})$.

En els espectres de masses apareixen, per a la majoria de compostos, els senyals corresponents a les espècies $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ i $[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, sent el pic més intens en tots els casos el pertanyent a l'espècie monoprotonada, excepte per al derivat de la dppdph (**W**) on el senyal més intens és el de l'espècie diprotonada doblement carregada (figura 2.6).

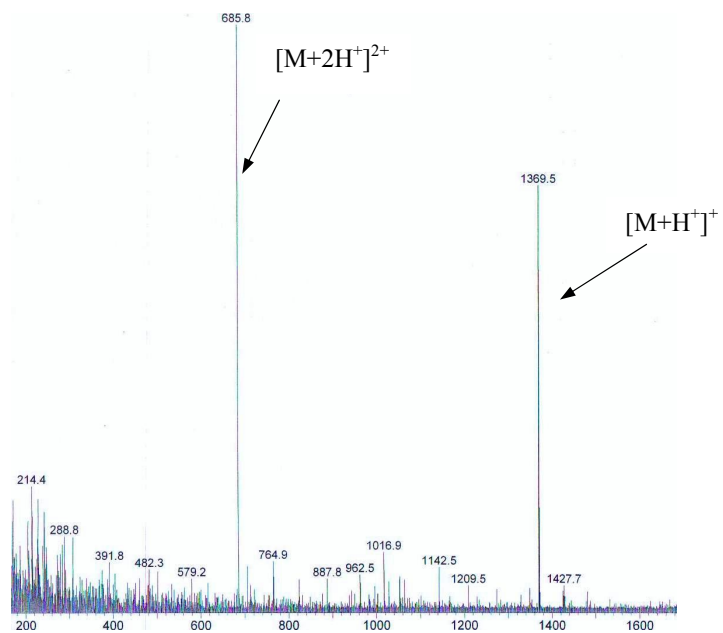
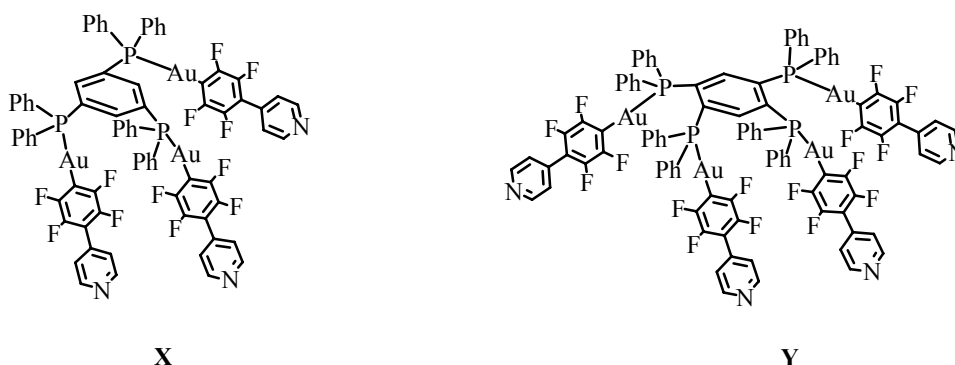


Figura 2.6.- Espectre de masses ESI(+) del compost binuclear $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2\text{-dppdph})]$ (**W**).

2.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS TRI I TETRANUCLEARS DE Au(I) AMB EL GRUP 4-TETRAFLUOROFENILPIRIDINA TERMINAL

La metodologia sintètica fou la mateixa que per als derivats binuclears, és a dir, aïllar l'espècie $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$ i seguidament fer-la reaccionar amb les polifosfines 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè i 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè en la proporció adequada. Els complexos tri i tetranuclears de Au(I) obtinguts (esquema 2.13) s'han caracteritzat mitjançant les tècniques d'RMN de 1H , ^{31}P i ^{19}F , l'IR i l'anàlisi elemental juntament amb l'espectrometria de masses ESI(+). En cap cas s'han obtingut monocristalls per a determinar l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X.



Esquema 2.13.

L'espectroscòpia d'IR mostra, en tots dos complexos, les bandes de tensió més representatives de les polifosfines.

L'anàlisi de les dades d'RMN de 1H mostra les ressonàncies atribuïbles als protons H_α i H_β de les piridines terminals així com els senyals corresponents als grups fenils. Respecte els protons dels anells benzènics de la 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè i la 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè, només en el cas de la trifosfina es diferencia el senyal dels protons de l'anell central de la resta de senyals aromàtics. En aquest cas, s'observa un

triplet a 7,82 ppm amb un constant d'acoblament $J(\text{H-P})$ de 12,0 Hz, tal com es mostra en la figura 2.7.

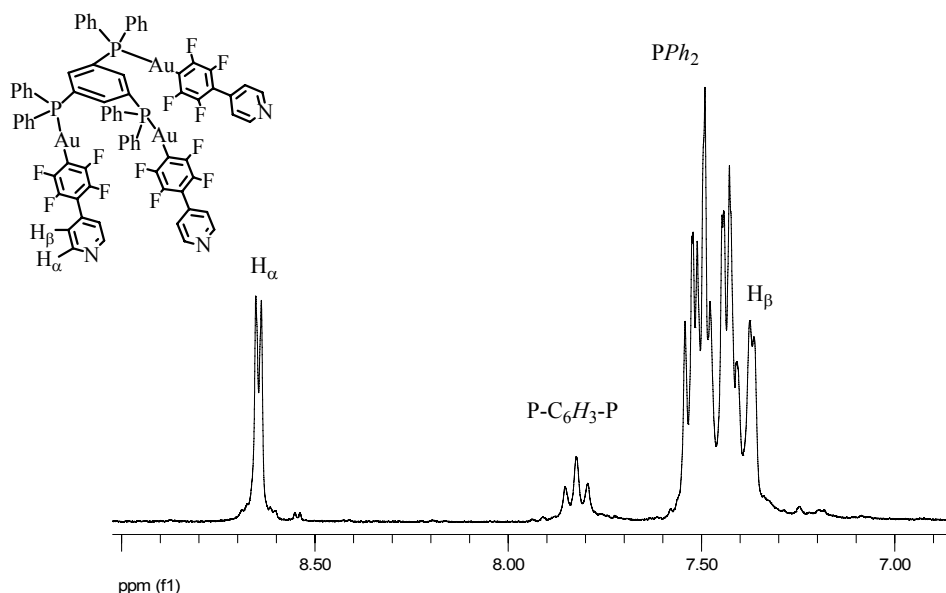


Figura 2.7.- Espectre de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 del compost trinuclear $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (**X**).

Igual que en la caracterització de la majoria de compostos binuclears descrits en l'apartat anterior, es va observar que els espectres d'RMN de ^{31}P donaven senyals amples. En cap dels dos compostos derivats de les polifosfines s'ha pogut obtenir la constant d'acoblament $J(\text{P-F}_X)$ (figura 2.8).

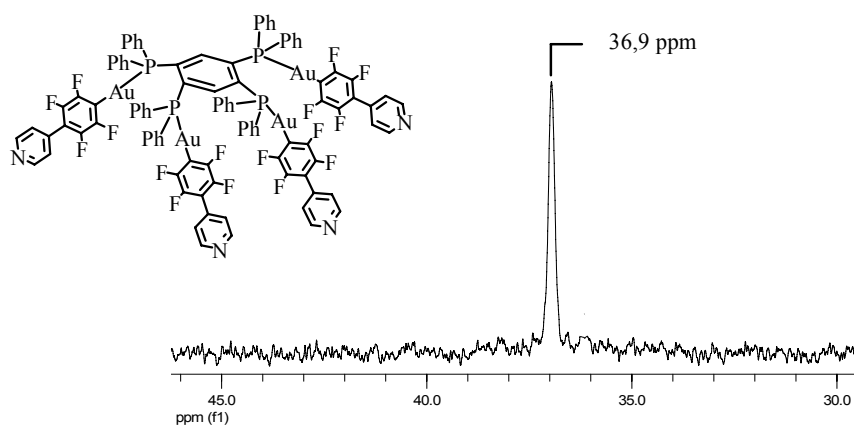


Figura 2.8.- Espectre de RMN de ^{31}P en CDCl_3 del compost tetranuclear $[\text{Au}_4(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (**Y**).

Pel que fa als espectres de RMN de ^{19}F , s'observen novament els dos tipus d'àtoms de fluor del fragment organometàl·lic terminal ($-\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$). Aquests senyals, que corresponen a un sistema d'spin $\text{AA}'\text{XX}'$, apareixen al voltant de -117 ppm per als fluors F_X i aproximadament a -145 per als fluors F_A . A tall d'exemple, la figura 2.9 mostra els senyals de ^{19}F del compost $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (**X**) a $-117,2$ ppm i $-145,5$ ppm que s'assignen als fluors F_X i F_A respectivament.

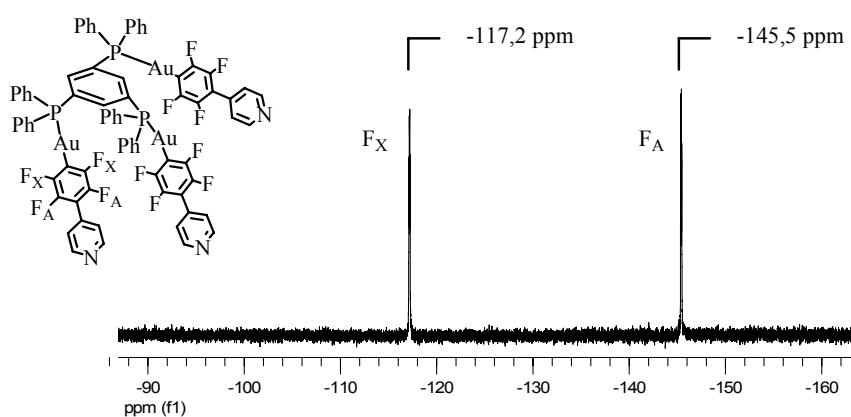


Figura 2.9.- Espectre de RMN de ^{19}F en CD_2Cl_2 del compost trinuclear $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (**X**).

Cal destacar també, que l'espectrometria de masses ESI(+) ha estat eficaç per a confirmar la formació dels compostos tri i tetranuclears de Au(I) descrits en aquest apartat. En els espectres apareixen els senyals corresponents a les espècies $[M+H^+]^+$ i $[M+2H^+]^{2+}$ per al derivat de la 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè (**X**), sent el pic més intens el de càrrega +1, i els pics $[M+H^+]^+$, $[M+2H^+]^{2+}$ i $[M+3H^+]^{3+}$ per al derivat amb quatre àtoms metàl·lics (**Y**).

2.4.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Kharasch, M. S.; Isbell, H. S. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 3053-3059.
- (2) Calvin, G.; Coates, G. E.; Dixon, P. S. *Chemistry & Industry* **1959**, 1628-1628.
- (3) Puddephatt, R. J. *Gold*, **1982**; Vol. 2.
- (4) Usón, R.; Laguna, A. *Coordination Chemistry Reviews* **1986**, 70, 1-50.
- (5) Usón, R. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, 58, 647-652.
- (6) Usón, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 372, 171-182.
- (7) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Advances in Organometallic Chemistry* **2005**, 52, 77-141.
- (8) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 1630-1667.
- (9) Usón, R.; Laguna, A.; Fernández, E. J.; Mendia, A.; Jones, P. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 350, 129-138.
- (10) Elschenbroich, C.; Salver, A. *Organometallics: a concise introduction*; VCH, Weinheim, 1989; Vol. p.204.
- (11) Usón, R.; Laguna, A.; Brun, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 182, 449-454.
- (12) Bardají, M.; Jones, P. G.; Laguna, A. *Dalton Transactions* **2002**, 3624-3629.
- (13) Crespo, O.; Fernández, E. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J. *Dalton Transactions* **2003**, 1076-1082.
- (14) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Rodríguez, M. A.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chemistry a European Journal* **2000**, 6, 636-644.
- (15) Hollatz, C.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1999**, 54, 30-37.

- (16) Armer, B.; Schmidbaur, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **1970**, *9*, 101.
- (17) Bella, P. A.; Crespo, O.; Fernández, E. J.; Fischer, A. K.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M. *Dalton Transactions* **1999**, 4009-4017.
- (18) Bennett, M. A.; Hockless, D. C. R.; Rae, A. D.; Welling, L. L.; Willis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 79-87.
- (19) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Laguna, M.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *514*, 169-175.
- (20) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, E. *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, *130*, 1513-1517.
- (21) Bardají, M.; Laguna, A.; Orera, V. M.; Villacampa, M. D. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 5125-5130.
- (22) Bardají, M.; Laguna, A.; Vicente, J.; Jones, P. G. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2675-2681.
- (23) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, E. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3919-3925.
- (24) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Puellas, R. C.; Sanchez-Forcada, E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 4001-4005.

Capítol 3.- Síntesi de supramolècules fluorades

3.1.- INTRODUCCIÓ

En els darrers 20 anys s'han sintetitzat un gran nombre de polígons i políedres moleculars usant la metodologia de l'autoassemblatge.¹⁻¹⁰ En els inicis, les parts constitutives més emprades foren subunitats lineals orgàniques (arestes) i subunitats angulars metàl·liques (cantonades), com es descriu en la bibliografia des de principis de la dècada dels 90.¹¹⁻¹³

En els últims temps hi ha hagut un important avenç en la síntesi i aplicació d'aquestes estructures supramoleculares metàl·liques. Ja són conegudes les propietats que presenten aquests compostos supramoleculares com a resultat dels enllaços de coordinació, entre elles l'elevada rigidesa conformacional, l'estabilitat i altres característiques atractives. Així doncs, es poden introduir tot tipus de propietats en l'estructura del metal·locicle supramolecular emprant subunitats funcionals i/o centres metàl·lics adequats. També cal tenir en compte que la presència de metalls de transició en les estructures macrocíclics poden aportar, generalment, una major sensibilitat per a processos electro i fotoquímics comparat amb espècies supramoleculares sense centres metàl·lics.

Les característiques i propietats més importants que sorgeixen de la formació d'aquestes arquitectures inclouen encapsulació de molècules (*guest*), luminescència i activitat redox. Depenent de la mida i naturalesa de les cavitats d'aquestes estructures, poden actuar de receptors d'un ampli ventall de molècules amb formes i mides diferents.

Aquest inherent potencial dels metal·locicles supramoleculares obre el camí cap al desenvolupament de nous dispositius moleculars.^{4,14}

En la bibliografia es troba un gran nombre de macrocicles supramoleculares tant homometàl·lics com heterometàl·lics. S'han dissenyat i caracteritzat metal·lomacrocicles de molts centres metàl·lics diferents, com poden ser: Re,¹⁵⁻¹⁸ Zn,⁶⁻¹³ Ti,¹⁹⁻²¹ Rh,^{8,22-26} Ru,^{5,27-32} Co,^{8,33-35} Cu,³⁶⁻⁴⁰ Ni,^{41,42} Ir,^{23,26,43} Au,⁴⁴⁻⁴⁸ Pd,^{11,49-55} Pt,^{2,49,52,54-59} etc.

Per exemple, *Beer i col·laboradors*⁴⁰ han descrit metal·locicles binuclears de Cu(II) que posseeixen diferent comportament electroquímic en funció del substrat que s'introdueix en la cavitat (figura 3.1).

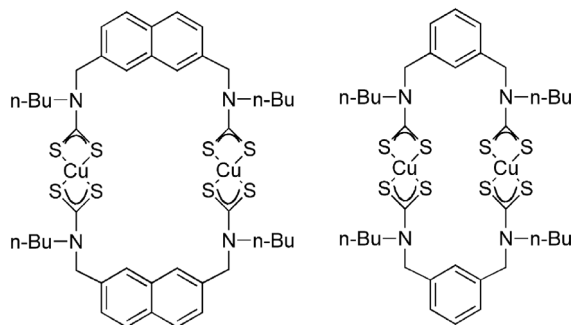


Figura 3.1.- Exemple de metal·locicles de coure.⁴⁰

L'any 2006 es publicaven una sèrie de compostos tetranuclears homometàl·lics de reni que presentaven unes propietats luminescents molt interessants.¹⁶ Els autors varen estudiar les propietats emissives receptor-substrat dels metal·locicles amb un cert nombre d'ions metàl·lics i van establir que els rectangles moleculars (figura 3.2) mostraven selectivitat per als cations Hg^{2+} davant d'altres cations inorgànics.

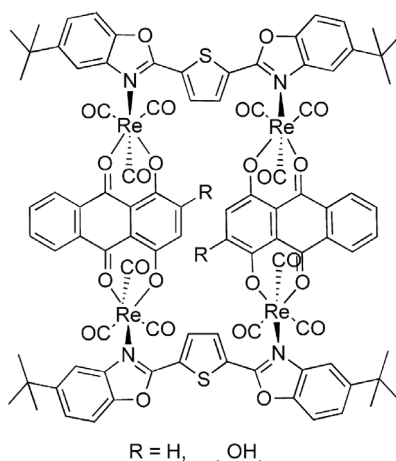


Figura 3.2.- Exemple de metal·locicles de reni.¹⁶

Dintre aquest ampli camp i des dels primers treballs de principis dels noranta,¹¹ l'ús de lligands piridínics i centres metàl·lics per a l'obtenció d'estructures macrocícliques es va estendre a gran velocitat sent fins l'actualitat el grup de lligands més utilitzat en química supramolecular.

Les variacions que permeten aquest tipus de subunitats; lligands pont lineals i angulars, rígids, flexibles, polidentats, etc., ofereixen la possibilitat d'obtenir un gran nombre de productes diferents.

Cal comentar, que el grup del professor *Fujita* ha estat dels més importants en la síntesi i disseny de tota mena de lligands piridínics per a reaccions d'autoassemblatge. A tall d'exemple la figura 3.3 mostra un catenà sintetitzat en aquest grup de recerca^{60,61} mitjançant lligands lineals i angulars.

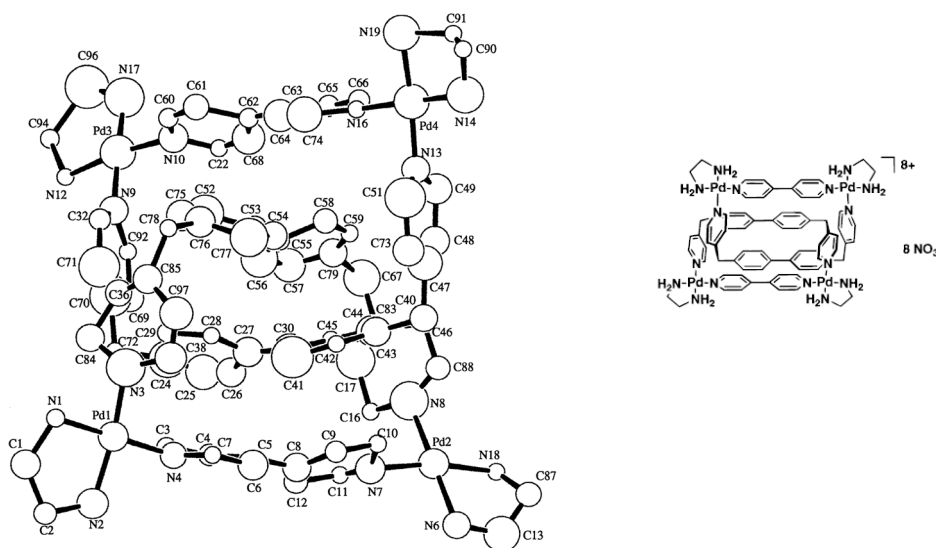


Figura 3.3.- Estructura cristal·lina del metal·locicle de pal·ladi sintetitzat pel grup del professor *Fujita*.^{60,61}

Altres grups d'investigació han emprat lligands piridínics polidentats, obtenint supramolècules amb posicions lliures susceptibles de coordinar-se a altres centres metàl·lics⁶² (figura 3.4).

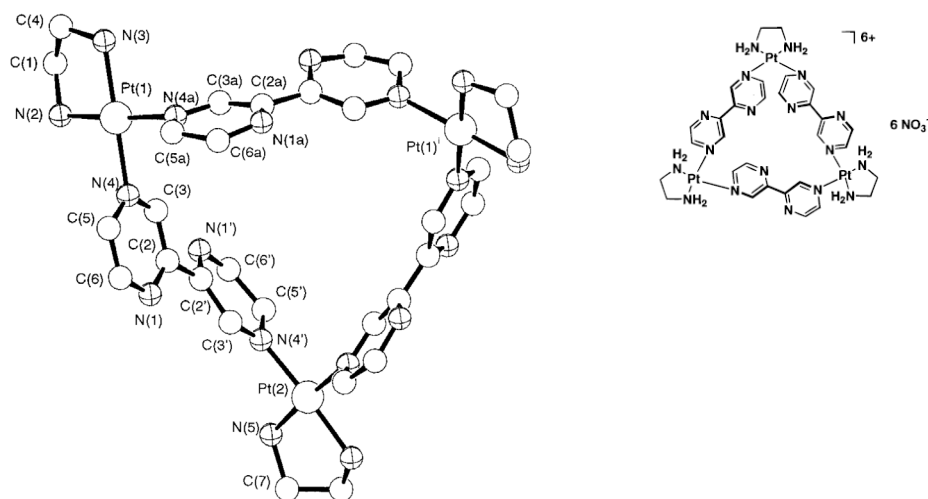


Figura 3.4.- Estructura cristal·lina del metal·locicle de pal·ladi sintetitzat pel grup del professor *Lippert*.⁶²

La diversitat d'opcions que es descriuen en la “llibreria molecular”⁵ ha originat la síntesi d'un gran nombre d'espècies amb diferents metalls de transició. Hi ha exemples que incorporen varis metalls de transició que alhora poden presentar diferents estats d'oxidació. Així doncs, es generen nous sistemes supramoleculars menys simètrics però amb característiques i propietats noves.

En aquest grup de polígons moleculars heterometà·lics es troben metal·locicles amb diferents aplicacions, com els macrocicles sintetitzats el 2006 per *Health i col·laboradors*.⁶³

Mitjançant processos d'autoassemblatge aconseguixen 3 metal·locicles heterometà·lics rectangulars de ruteni amb pal·ladi, reni i platí amb propietats fotofísiques i electroquímiques molt interessants (figura 3.5).

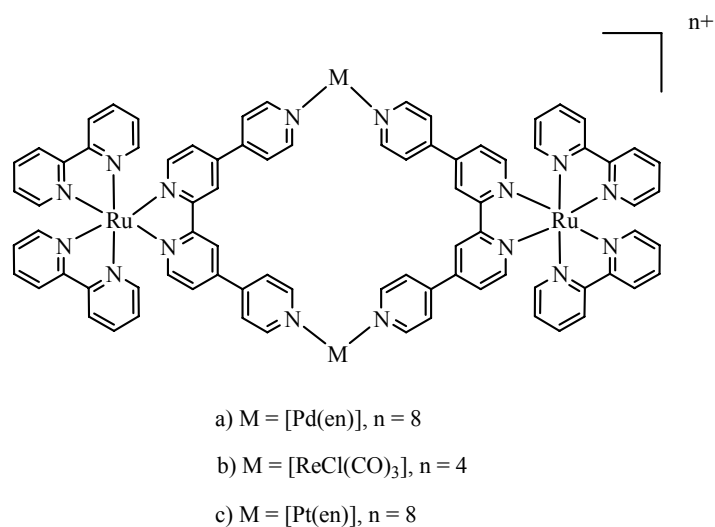


Figura 3.5.- Exemple de metal·locicles heterometal·lics.

A la bibliografia també es descriuen exemples de triangles moleculars amb dos metalls diferents, com el triangle supramolecular de Cu(I) i Ag(I) publicat molt recentment³⁹ (figura 3.6).

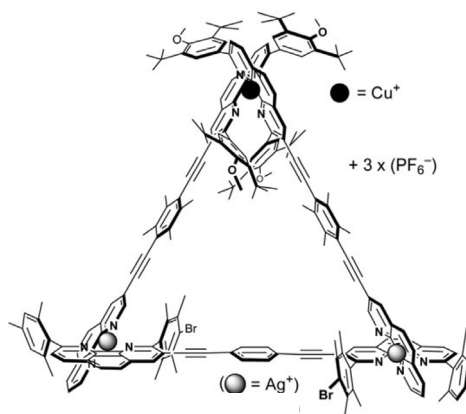


Figura 3.6.- Exemple de triangle molecular heterometal·lic sintetitzat per *Schmittel* i col·laboradors.³⁹

Com s'ha mencionat al llarg d'aquesta memòria, la construcció de supramolècules mitjançant processos d'autoassemblatge requereix el disseny i síntesi de les diferents unitats que formaran espontàniament el producte final. En moltes ocasions, són aquestes subunitats les que contenen la informació específica necessària per a donar lloc a processos de reconeixement molecular gràcies a interaccions com poden ser els enllaços d'hidrogen, π - π *stacking*, forces de Van der Waals o interaccions electrostàtiques, entre altres. La presència d'anells fluorats en aquestes subunitats pot permetre l'obtenció de supramolècules amb cavitats deficientes en electrons, capaces d'actuar com a receptors de substrats rics en densitat electrònica.

En la bibliografia es troben alguns exemples de metal·locicles amb anells fluorats en la seva estructura, com els descrits per *Fujita i col·laboradors*⁶⁴ que empren subunitats orgàniques flexibles fluorades (figura 3.7). Una vegada sintetitzades les espècies macrocícliques, aquests autors, van demostrar la seva capacitat com a receptors en processos de reconeixement molecular d'espècies riques en electrons.

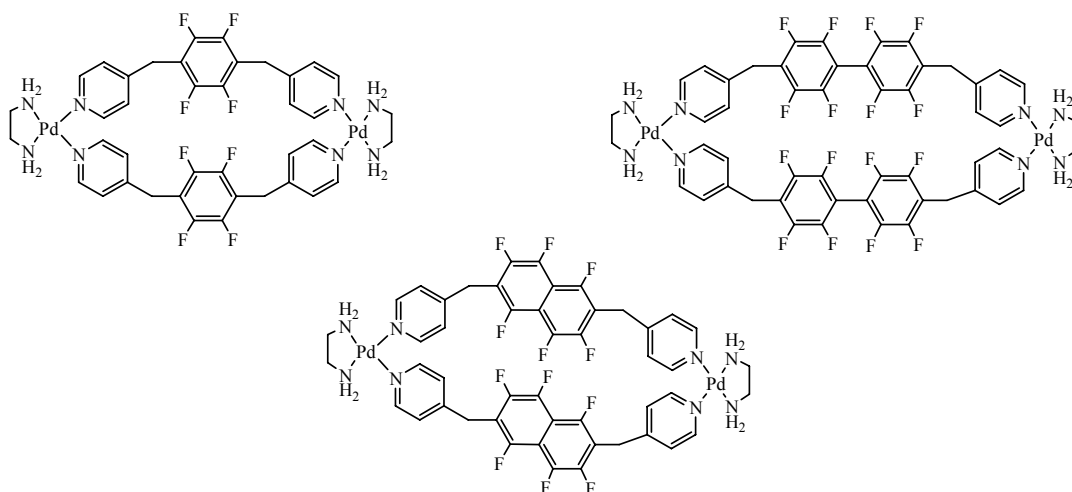


Figura 3.7.- Macrocicles supramoleculares amb anells fluorats sintetitzats per *Fujita i col·laboradors*.⁶⁴

Així doncs, es va pensar en obtenir nous metal·lomacrocicles supramolèculars amb anells fluorats i així disposar de cavitats deficientes d'electrons, capaces d'actuar com a receptors de substrats rics en electrons.

En aquest capítol es presenta l'estudi realitzat amb metal·lomacrocicles homo i heterometà·lics amb anells fluorats.

Primerament es descriu la síntesi i caracterització d'un conjunt de polígons moleculars homometà·lics obtinguts a partir d'un lligand orgànic fluorat lineal i compostos planoquadrats de pal·ladi i platí amb un lligand quelat nitrogen donador.

En segon lloc, s'estudia una sèrie de metal·lomacrocicles heterometà·lics fluorats. Per a formar aquestes espècies supramoleculars s'han combinat les subunitats fluorades de Au(I) descrites en el capítol 2 d'aquesta memòria amb complexos planoquadrats de pal·ladi i platí amb difosfina com a lligand quelat.

3.2.- SÍNTESI DE LES CANTONADES I L'ARESTA ORGÀNICA FLUORADA (A) PER A LA FORMACIÓ DE POLÍGONS MOLECULARS HOMOMETÀL·LICS

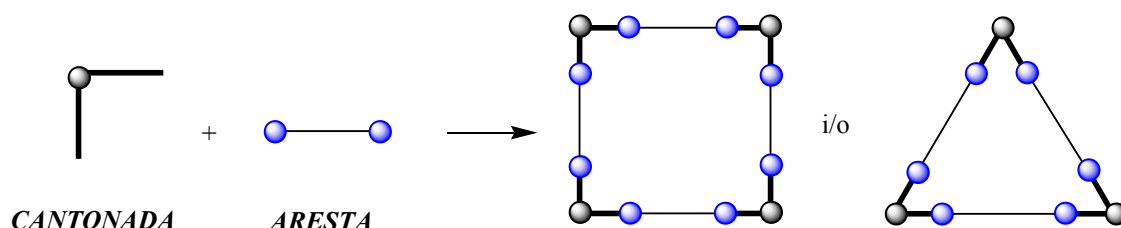
La formació d'espècies supramoleculares és un procés controlat termodinàmicament. No obstant això, aquest control només dona lloc a la formació d'un únic producte si aquest és termodinàmicament molt més estable que altres possibles espècies. És per això que en el cas de molts sistemes metal·losupramoleculares s'estableixen equilibris entre dues o més espècies, ja que no existeix una preferència clara per un dels productes des d'un punt de vista termodinàmic. A la bibliografia es poden trobar diversos sistemes d'aquest tipus, resultant especialment interessants els que descriuen equilibris, en principi inesperats, entre quadrats i triangles com a resultat de reaccions entre cantonades amb angles de 90° i arestes lineals.^{2,50,65-76} Així, mentre la formació de quadrats està afavorida entàlpicament (ja que aquests es troben menys tensionats, l'angle de la cantonada és de 90° respecte els 60° en el triangle), els triangles es troben afavorits en termes entròpics ja que són el resultat de l'assemblatge d'un menor nombre d'unitats. La distribució dels diferents components en aquests equilibris està influïda per múltiples factors com són les condicions de reacció (concentració, solvent, temperatura i/o pressió), característiques dels components (flexibilitat i/o longitud de l'aresta, tipus de lligand bidentat), addició de substrats, naturalesa del metall o la presència de repulsions de tipus estèric.

Per tal de contribuir a l'estudi dels factors determinants de la composició d'aquests equilibris, el nostre grup de recerca havia portat a terme estudis sistemàtics de reaccions d'autoassemblatge entre cantonades de Pd(II) i Pt(II) amb lligands difosfina i les arestes orgàniques 1,4-*bis*(4-piridil)butadií⁵⁰ i 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè.⁶⁸ Aquests estudis demostren que les variacions en els angles *bite* de les difosfines o en la flexibilitat i/o longitud de les arestes no permeten treure cap mena de conclusió a l'hora de predir quina serà l'espècie predominant en solució després del procés d'autoassemblatge.

Per això, i amb l'objectiu d'aportar més dades experimentals a l'estudi d'aquests sorprenents processos, es va pensar en portar a terme les reaccions d'autoassemblatge entre diverses cantonades de Pd(II) i Pt(II) amb lligands bidentats nitrogen donadors (bipy,

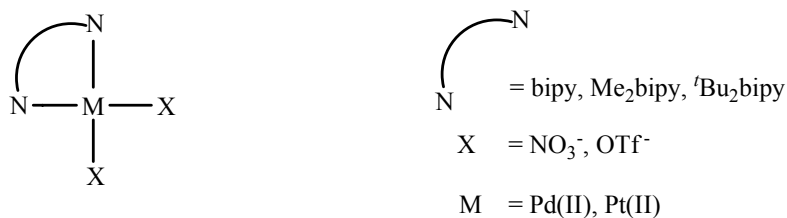
Me₂bipy i ^tBu₂bipy) i l'aresta fluorada 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè. És interessant remarcar que si bé el tres lligands tipus 2,2'-bipy presenten propietats electròniques i estèriques similars, difereixen, en canvi, en la solubilitat dels seus complexos i d'aquí prové l'interès en aquests lligands. En efecte, els polígons formats per [Pd(NO₃)₂(bipy)] i [Pt(NO₃)₂(bipy)] amb l'aresta 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè són solubles en aigua, en tant que els constituïts per la resta de compostos ho són només en nitrometà. Aquest fet permet, doncs, comparar la composició dels equilibris en els diferents dissolvents, fet que fins ara havia estat impossible quan s'havien sintetitzat polígons similars amb difosfines.

Primerament, ha estat necessària la síntesi de compostos amb geometria planoquadrada, "cantonades", que en reaccionar amb lligands orgànics lineals amb dues posicions de coordinació terminals situades a 180°, "arestes", permetin obtenir metal·locicles de geometria quadrada i/o triangular (esquema 3.1).



Esquema 3.1.

Les cantonades utilitzades en aquest treball són compostos de Pd(II) i Pt(II) on dues posicions de coordinació adjacents es troben ocupades per un lligand nitrogen donador bidentat (bipy i els seus derivats Me₂bipy i ^tBu₂bipy) i les altres dues estan ocupades per dos lligands dèbilment coordinats (NO₃⁻ o OTf⁻) en posició *cis* (esquema 3.2).



Esquema 3.2.

L'aresta emprada (figura 3.8) és un compost orgànic dissenyat en el nostre grup d'investigació i que ja ha donat bons resultats en reaccions d'autoassemblatge amb compostos planoquadrats de pal·ladi i platí amb lligands difosfina.⁶⁸ Consta d'un anell benzènic fluorat substituït en les posicions 1 i 4 per dos grups piridina de manera que els dos àtoms de nitrogen es troben situats a 180°.

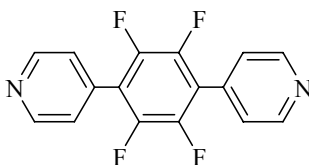
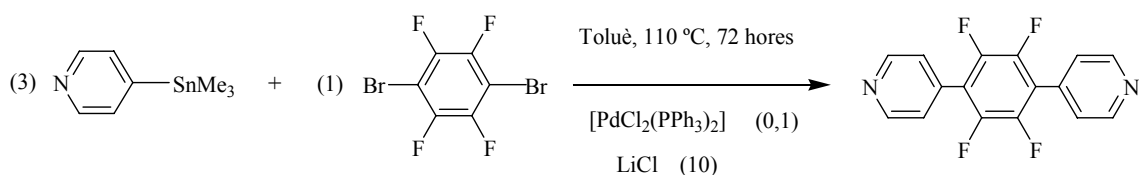


Figura 3.8.- Aresta A.

La síntesi d'aquest compost es pot dur a terme per dues vies diferents. Un primer mètode, desenvolupat en el nostre grup de recerca i que consisteix en emprar el reactiu de Grignard 1,4-dibromotetrafluorofenildimagnesi i fer-lo reaccionar amb el compost 4-bromopiridina,⁶⁸ o bé un nou mètode basat en l'acoblament d'*Stille*^{77,78} i que ha estat optimitzat en aquesta tesi com es descriu a continuació. La preparació del trimetil(4-piridil)estany en forma d'oli s'obté, tal com s'explica en la pàgina 78 (Capítol 2) d'aquesta memòria.

L'espectre de RMN de ^1H en acetona- d_6 de l'oli obtingut mostra els protons α i β de l'anell piridina a la zona dels aromàtics. A camps molt més alts apareix el senyal dels protons dels metils amb els corresponents satèl·lits de ^{117}Sn i ^{119}Sn . Tot i així, s'observa un pic minoritari a la zona de camps alts que evidencia la presència de l'adducte $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn-py}-(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}]$ que de forma inevitable s'obté juntament amb el producte desitjat. Es comprova per RMN de ^1H que cal treballar amb dissolucions diluïdes per tal de minimitzar la formació de l'adducte.

Seguidament es dissol el trimetil(4-piridil)estany en toluè i s'hi addicionen les quantitats molars apropiades (indicades entre parèntesis en l'esquema 3.3) de 1,4-dibromotetrafluorobenzè, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i LiCl i s'escalfa la mescla a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durant 72 hores.



Esquema 3.3.

Passat aquest temps, s'obté una solució de color marró fosc, que després del tractament habitual permet l'obtenció del compost desitjat amb un rendiment del 45%.

El mètode assajat va suposar, doncs, una millora significativa del rendiment en l'obtenció de l'aresta per la qual cosa es va abandonar el primer mètode.

Cal destacar que per al compost 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè (**A**) es varen obtenir monocristalls adequats per a resoldre la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de Raigs X (figura 3.9). Els paràmetres de cel·la són: $a = 17,126(10)\text{ \AA}$, $b = 51,919(5)\text{ \AA}$, $c = 12,376(8)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,56(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ i $V = 1233,3(15)\text{ \AA}^3$. El grup espacial és $C2/c$, monoclínic.

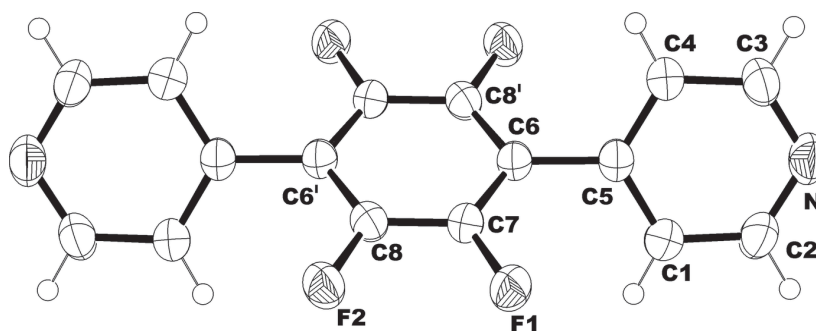


Figura 3.9.- Estructura molecular del compost A.

A les taules 3.1 i 3.2, es recullen els valors de les principals distàncies i angles d'enllaç d'aquest compost.

N-C3	1,3331(17)
F1-C7	1,3454(13)
C3-C4	1,3923(16)
C5-C6	1,4936(16)
C6-C7	1,3887(14)
C7-C8	1,3899(15)

Taula 3.1.- Principals distàncies d'enllaç (Å) del compost A.

C3-N-C2	116,53(11)
C5-C1-C2	118,40(10)
N-C2-C1	124,08(10)
C3-C4-C5	118,43(10)
F1-C7-C6	120,57(9)
C6'-C8-C7	122,11(9)

Taula 3.2.- Principals angles d'enllaç (°) del compost A.

L'angle diedre entre l'anell del benzè fluorat i de la piridina és de $50,47(5)^\circ$. Aquest angle té un valor mitjà de $35(3)^\circ$ (rang $25,09-47,59^\circ$) per a estructures del mateix tipus on el benzè és l'anell aromàtic central i $79(2)^\circ$ (rang $64,98-90^\circ$) per a compostos on el sistema central és l'antracè.⁷⁹

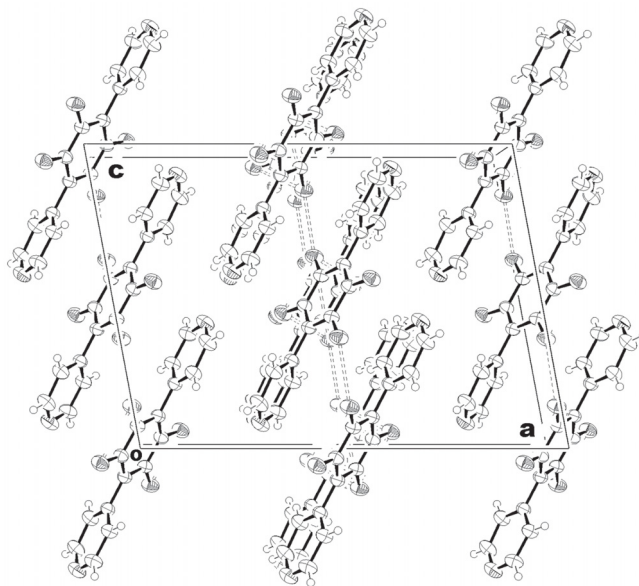


Figura 3.10.- Interaccions curtes F...F, en l'empaquetament de molècules.

En l'estructura cristal·lina les molècules estan localitzades en capes (figura 3.10). Cada benzè central té com a veí més pròxim un anell piridínic de la capa adjacent amb una distància entre els centroides dels anells de $3,869(3)$ Å. La distància intermolecular F...F més curta s'observa entre capes ($F1\dots F1 = 2,752(2)$ Å), essent el valor de la distància $F1\dots F2$ intramolecular igual a $2,849(3)$ Å.

3.2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLÍGONS MOLECULARS HOMOMETÀL·LICS

Després de sintetitzar i caracteritzar les unitats individuals (arestes i cantonades) necessàries per a la construcció dels polígons moleculars va arribar el moment de combinar aquests fragments per a dur a terme reaccions d'autoassemblatge. Així, de forma general es van combinar les diferents cantonades (**1a-3b**) amb l'aresta (**A**) en proporció molar (1:1) (esquema 3.4).



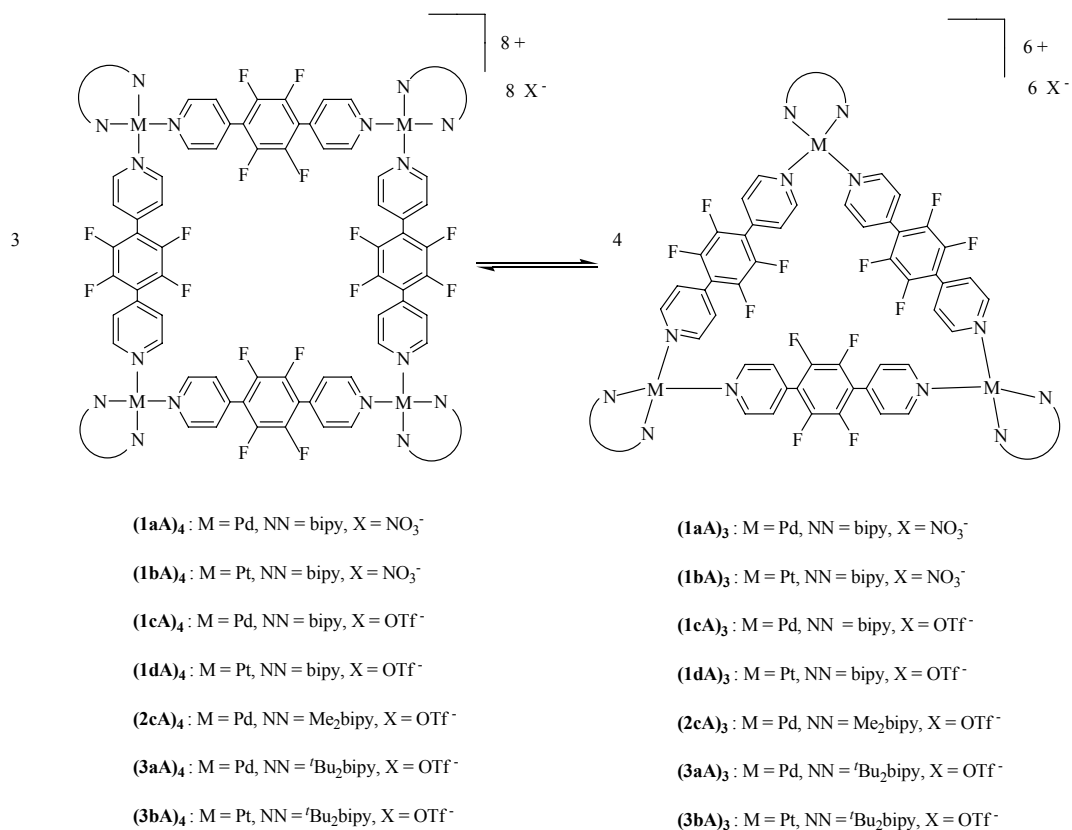
- | | | |
|--|---|----------|
| 1a : M = Pd, NN = bipy, X = NO ₃ ⁻ | 2a : M = Pd, NN = Me ₂ bipy, X = NO ₃ ⁻ | A |
| 1b : M = Pt, NN = bipy, X = NO ₃ ⁻ | 2b : M = Pt, NN = Me ₂ bipy, X = NO ₃ ⁻ | |
| 1c : M = Pd, NN = bipy, X = OTf ⁻ | 2c : M = Pd, NN = Me ₂ bipy, X = OTf ⁻ | |
| 1d : M = Pt, NN = bipy, X = OTf ⁻ | 2d : M = Pt, NN = Me ₂ bipy, X = OTf ⁻ | |
| 3a : M = Pd, NN = ^t Bu ₂ bipy, X = OTf ⁻ | | |
| 3b : M = Pt, NN = ^t Bu ₂ bipy, X = OTf ⁻ | | |

Esquema 3.4.

En tots els casos en què es va produir la reacció, es va detectar la coexistència en solució de dues espècies en equilibri que, a partir de les dades bibliogràfiques, l'experiència del nostre grup d'investigació i l'espectrometria de masses ESI d'alta resolució es van assignar a un quadrat i un triangle molecular (esquema 3.5).

Cal destacar que la cantonada [Pd(NO₃)₂(bipy)] (**1a**) ja havia estat utilitzada per *Fujita i col·laboradors*⁸⁰ en combinació amb la 4,4'-bipy per a donar lloc a un equilibri entre un quadrat i un triangle. La coexistència dels dos polígons va ser atribuïda a la repulsió estèrica existent entre el lligand 2,2'-bipy de la cantonada i l'aresta 4,4'-bipy, ja que la

mateixa reacció utilitzant $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ enlloc de **1a** com a cantonada donà únicament l'espècie quadrada.¹¹



Esquema 3.5.

Els productes obtinguts (esquema 3.5) es van caracteritzar mitjançant els mètodes habituals: RMN de ¹H i ¹⁹F, IR i espectrometria de masses ESI d'alta resolució.

3.2.1.1.- CARACTERITZACIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE QUADRAT I TRIANGLE MOLECULARS MITJANÇANT RMN DE ¹H i ¹⁹F

En un primer assaig es va intentar obtenir el macrocicle (**1aA**)₄ seguint la metodologia descrita per *Fujita i col·laboradors*,¹¹ tot dissolent el compost [Pd(NO₃)₂(bipy)] (**1a**) en H₂O i l'aresta **A** en metanol en relació (1(H₂O):1(MeOH)). Malgrat que el lligand orgànic no era completament soluble en metanol, es va afegir la suspensió d'**A** sobre la cantonada **1a** i es va agitar durant 2 hores. Passat aquest temps es va obtenir una solució grogosa que es va concentrar fins a sequedat. L'espectre de RMN de ¹H en D₂O del producte marró fosc obtingut va mostrar un complexíssim grup de senyals impossible d'assignar. Diferents intents tot modificant el temps, el volum de dissolvent i la temperatura no van proporcionar resultats satisfactoris, per tant es va pensar en utilitzar CH₂Cl₂ com a solvent ja que a part de millorar la solubilitat de l'aresta en el medi de reacció, podia provocar la precipitació dels polígons formats i desplaçar per tant la reacció d'autoassemblatge cap a la formació dels productes. Així, es va afegir l'aresta a una suspensió de la cantonada en CH₂Cl₂. Després de deixar la mescla en agitació durant 2 hores a temperatura ambient es va observar la presència d'un sòlid groc que es va filtrar i caracteritzar.

Els espectres de RMN de ¹H (figura 3.11) i de ¹⁹F (figura 3.14) en D₂O del precipitat groc format confirmen la presència de dues espècies simètriques ben diferenciades que s'assignen a les espècies quadrada i triangular.

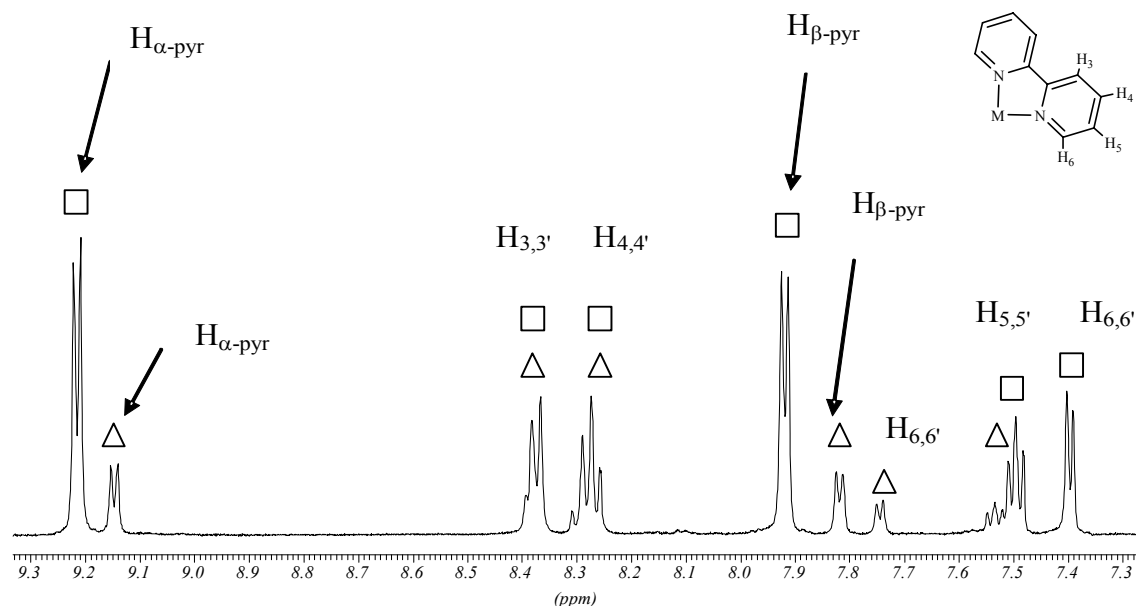


Figura 3.11.- Espectre de RMN de ^1H en D_2O de les espècies $(1\text{aA})_4/(1\text{aA})_3$.

En l'espectre de RMN de ^1H s'aprecien clarament diferenciats els pics corresponents als protons α i β dels grups piridina de l'aresta per a les dues espècies presents. Aquests apareixen desplaçats cap a camps més baixos respecte als de l'aresta lliure a causa de la coordinació del nitrogen de la piridina al centre metàl·lic. Els senyals situats a camps més baixos s'assignen al quadrat que resulta ésser, per tant, l'espècie majoritària. Aquesta assignació es recolza en la llei de Le Châtelier ja que els espectres de RMN de ^1H de dissolucions més diluïdes mostren un augment de la intensitat del senyal a camps més alts, tal com correspon a l'equilibri $(3 \square \rightleftharpoons 4 \triangle)$. Cal dir, però, que la insuficient solubilitat dels compostos en els dissolvents deuterats utilitzats va impedir la realització d'un estudi sistemàtic de la proporció entre quadrat i triangle en funció de la concentració. La posició relativa d'aquests senyals resulta ésser la mateixa per a qualsevol sistema tal com s'ha demostrat mitjançant un estudi teòric GIAO-DFT realitzat per a compostos anàlegs amb lligands difosfina.⁶⁸

És destacable el fet que s'observin separatament els senyals dels 4 protons no equivalents de la 2,2'-bipy tant per al quadrat com per al triangle. Aquests s'han assignat mitjançant un espectre de RMN COSY ^1H - ^1H en D_2O (figura 3.12).

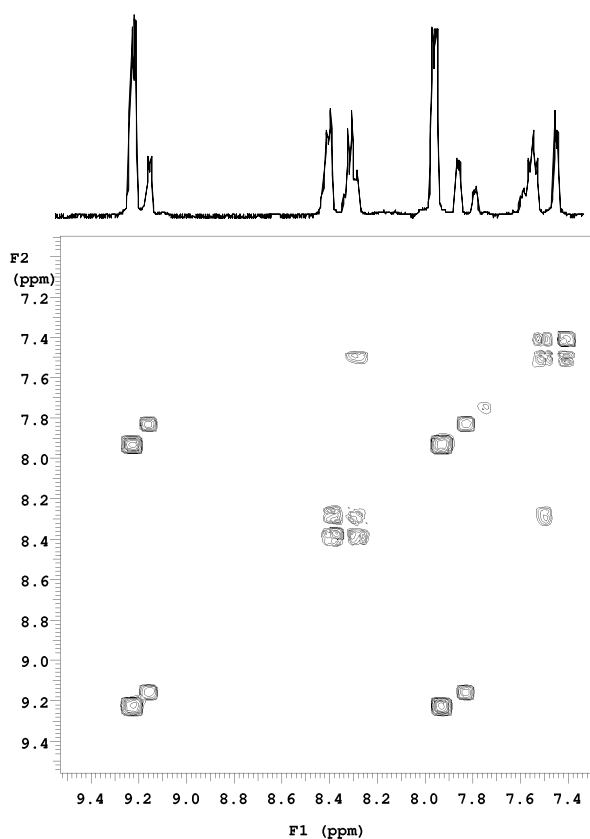


Figura 3.12.- Espectre de RMN COSY ^1H - ^1H en D_2O de les espècies $(\mathbf{1aA})_4/(\mathbf{1aA})_3$.

Sorprèn la diferència de desplaçament, en la 2,2'-bipiridina, dels protons $\text{H}_{5,5'}$ i sobretot la dels protons $\text{H}_{6,6'}$ del quadrat respecte al triangle, probablement deguda als corrents d'anell que estableixen les piridines adjacents en formar-se el metal·locicle.

Per tal de completar l'assignació es va realitzar un espectre de RMN TOCSY 1D en D_2O (figura 3.13). Així quan s'irradia el senyal situat a 7,75 ppm, l'espectre TOCSY 1D resultant (part superior de la figura 3.13) només mostra els pics que formen part del mateix

sistema d'espín, és a dir, els 4 senyals corresponents als protons no equivalents de la 2,2'-bipy del triangle molecular. A causa del gran canvi observat en el desplaçament químic dels protons $H_{6,6'}$ en passar del triangle al quadrat i el fet que aquesta variació era molt més petita per a la resta dels protons de la bipy es va pensar en realitzar un estudi teòric que justificués els fets experimentals.

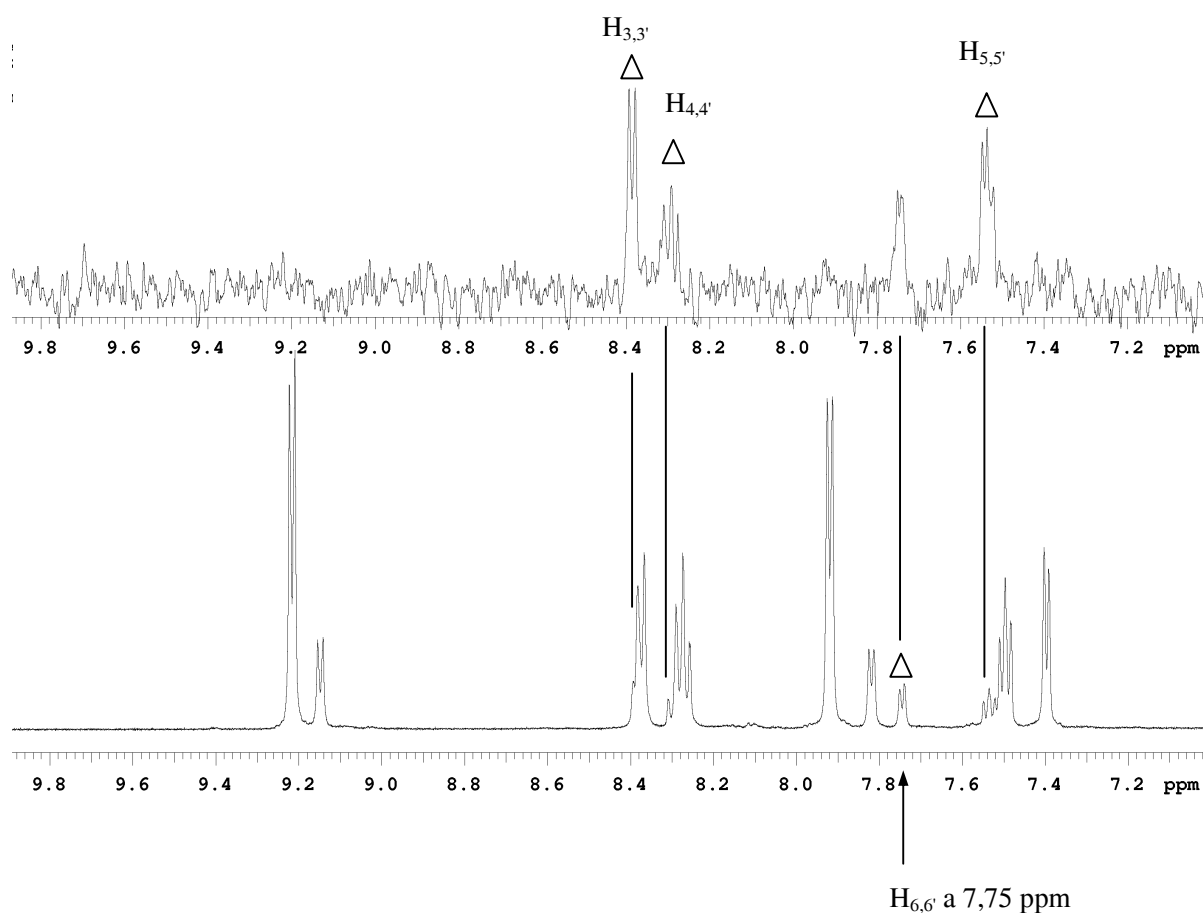
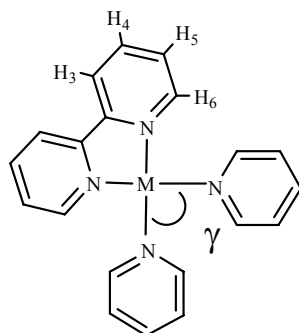


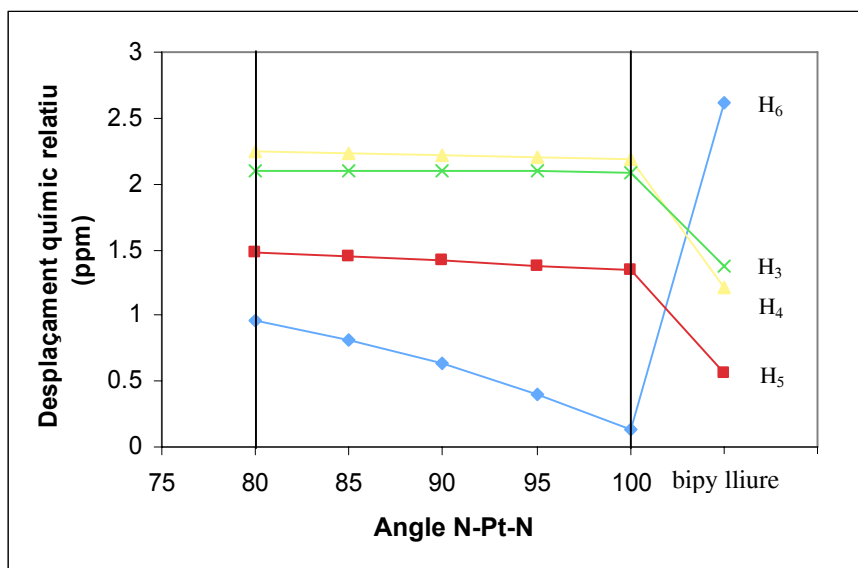
Figura 3.13.- Espectre de RMN TOCSY 1D en D₂O (part superior) de les espècies $(1aA)_4/(1aA)_3$ irradiant el senyal enregistrat a 7,75 ppm.

Es van realitzar estudis GIAO-DFT amb el programa Gaussian03, utilitzant com a model simplificat el que es mostra a l'esquema 3.6.



Esquema 3.6.

L'objectiu era estudiar la influència de l'angle py-M-py sobre els desplaçaments químics dels protons de la 2,2'-bipiridina. En primer lloc es van calcular els desplaçaments de la bipy lliure optimitzada. A continuació, es van fixar diferents valors de l'angle γ i es va optimitzar l'estructura en cada cas. Per a cadascuna de les estructures optimitzades es van calcular els desplaçaments químics i els resultats obtinguts es mostren al gràfic 3.1. S'observa un canvi important en els desplaçaments químics relatius dels protons entre la bipy lliure i coordinada i el que és més important, en el cas dels protons $H_{6,6'}$, el desplaçament cap a camps més baixos es fa considerablement més acusat que per als altres protons a mesura que decreix l'angle format per al centre metàl·lic i els àtoms de nitrogen de les dues piridines. Ja que en disminuir l'angle γ , el model s'aproxima més a l'entorn que tindria el centre metàl·lic en l'espècie triangular, aquest resultat concorda amb la tendència observada experimentalment, on els protons $H_{6,6'}$ de la bipy de l'espècie triangular apareixen a camps significativament més baixos que els corresponents al quadrat.



Gràfic 3.1.- Estudi de la variació dels desplaçaments químics dels protons de la bipy en funció de l'angle γ .

Aquests resultats teòrics concorden amb la idea inicial que suggeria que els protons de la unitat 2,2'-bipiridina dels polígons moleculars podien estar influenciats, sobretot en el cas dels protons H_{6,6'}, pels corrents d'anell dels anells aromàtics de l'aresta fluorada **A**.

Els desplaçaments teòrics resulten de la suma de dues contribucions ($\delta_T = \delta_p + \delta_d$).⁸¹ La contribució paramagnètica (δ_p), que és funció dels canvis en els orbitals moleculars involucrats, i la contribució diamagnètica (δ_d) que depèn de molts factors, fet que dificulta la seva anàlisi. Per aquest cas, el càlcul indica que la component paramagnètica contribueix en un 20 %, alhora que la component diamagnètica representa el 80 % restant. Per això, resulta difícil donar una interpretació senzilla a la variació observada ja que un possible estudi dels orbitals moleculars implicats només explicaria un petit percentatge d'aquesta variació.

Amb la intenció de verificar la hipòtesi, comentada anteriorment (influència dels corrents d'anell de les piridines), es va realitzar un càlcul del paràmetre NICS (*nucleus independent chemical shift*) emprant un model simple.⁸² Es va estimar el valor de NICS (només es va incloure un anell piridina del lligand fluorat **A**) per al protó més pròxim (H_{6,6'}) en funció de

l'angle N-Pt-N. Els resultats van mostrar un decreixement constant del valor de NICS des de -1,11 del model corresponent a l'estructura amb un angle N-Pt-N de 80° fins a un valor de -2,17 per a l'estructura amb un angle de 100°. Les variacions obtingudes en el valor de NICS respecte l'angle N-Pt-N corroboren que la reducció del desplaçament químic calculat per al protó H_{6,6'} i l'assignació del pic corresponent al triangle i quadrat molecular en l'espectre de RMN de ¹H (figura 3.11) es deguda principalment, al corrent d'anell produït per la piridina de la subunitat fluorada **A**.

En l'espectre de RMN de ¹⁹F (figura 3.14) s'observa com el senyal del quadrat supramolecular es troba a camps més baixos que el pic degut a l'espècie triangular de manera anàloga al que passa amb els protons piridínics de l'aresta a l'espectre de RMN de ¹H.

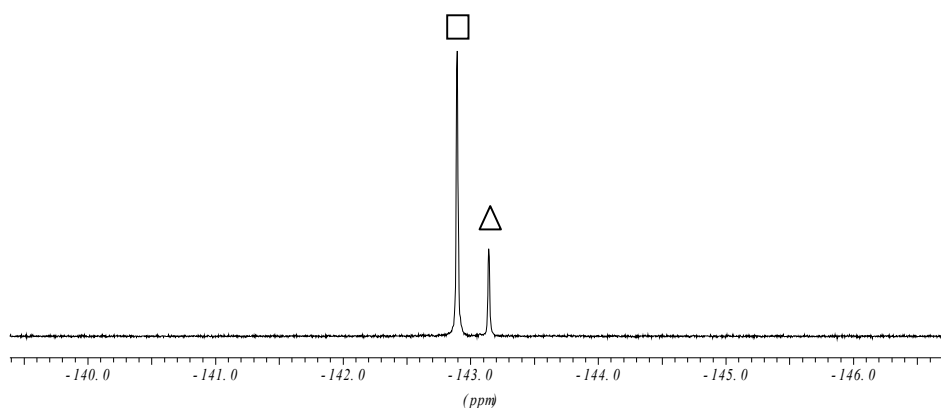


Figura 3.14.- Espectre de RMN de ¹⁹F en D₂O de les espècies (**1aA**)₄/**(1aA)**₃.

La síntesi dels polígons anàlegs amb platí (**1bA**)₄ i/o (**1bA**)₃ es va intentar mitjançant el mateix procediment que per als compostos anàlegs amb pal·ladi que s'acaben de descriure. Així doncs, a una suspensió de la cantonada **1b** en CH₂Cl₂ es va afegir l'aresta orgànica i després d'agitar durant dues hores a 30 °C es va obtenir un sòlid que una vegada filtrat no es va poder caracteritzar a causa de la seva insolubilitat. A la bibliografia es troben descrites les dificultats en l'obtenció dels macrocicles de platí en comparació amb els de pal·ladi, fet que s'atribueix a la menor labilitat de l'enllaç Pt-N davant de l'enllaç Pd-N.⁸³ Així, en molts casos, per tal d'obtenir els polígons de platí es fa necessària la utilització de

condicions de reacció més enèrgiques com llargs refluxos en D₂O,⁶¹ l'augment de polaritat de la solució per afavorir la cinètica de la reacció,^{61,64} o la realització de la reacció en estat sòlid.⁸⁴ Per tant, es va decidir assajar la reacció entre la cantonada **1b** i l'aresta **A** en D₂O i a 90 °C però el seguiment per RMN de ¹H va mostrar la formació d'una barreja de productes que no es van poder identificar.

Tot i l'intent de reproduir l'estratègia descrita a la bibliografia⁶¹ augmentant la polaritat del medi de reacció mitjançant una solució 4 M NaNO₃ i a temperatura de reflux, els corresponents productes (**1bA**)₄ i/o (**1bA**)₃ van seguir sense formar-se.

També es van barrejar les quantitats equimolars del compost **1b** amb l'aresta **A** en un morter i es van tractar aplicant pressió durant intervals de 10 minuts. Es va obtenir un sòlid de color vermell intens poc soluble en aigua, que no es va poder caracteritzar.

La formació dels macrocicles de platí es va aconseguir finalment gràcies a la utilització d'una mescla de dissolvents. Així, es va dissoldre **1b** en 4 ml d'H₂O a 60 °C i l'aresta orgànica **A** en 8 ml de MeOH a la mateixa temperatura. Tot seguit es va afegir lentament la solució d'**A** sobre la de la cantonada i es va mantenir la temperatura. Es va anar controlant el transcurs de la reacció per RMN de ¹H a diferents temps. Passades 24 hores de reacció, es va concentrar la solució a sequedat i després de dissoldre el producte en D₂O s'obtingué un espectre de RMN de ¹H que mostra l'existència d'almenys dues espècies (**1bA**)₄/**(1bA)**₃ en equilibri, essent majoritària l'espècie quadrada. L'espectre es mostra en la figura 3.15.

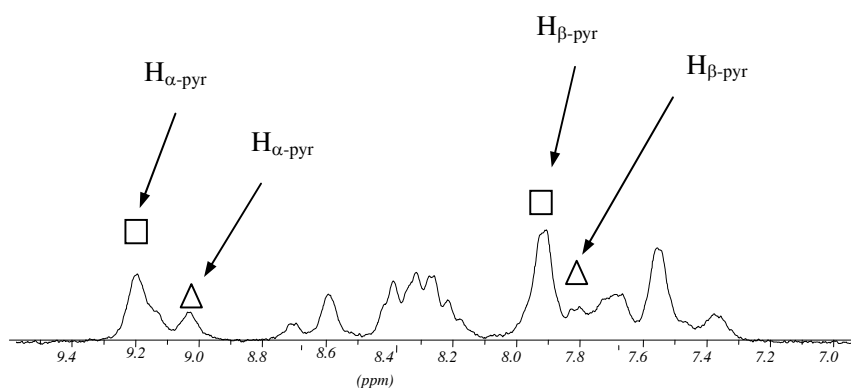


Figura 3.15.- Espectre de RMN de ¹H en D₂O de les espècies (**1bA**)₄/**(1bA)**₃ passades 24 hores de reacció.

Es va repetir l'espectre a 335 K perquè el sòlid marró format no era gaire soluble en aigua però l'espectre enregistrat va ésser idèntic a l'anterior, per tant es va decidir tornar a dissoldre el precipitat en aigua/metanol (1:2) i continuar la reacció en les mateixes condicions descrites anteriorment.

Al cap de 72 hores es va aconseguir aïllar un sòlid marró fosc i es va realitzar un nou control per RMN de ^1H en D_2O que va donar lloc a l'espectre que es mostra a continuació (figura 3.16).

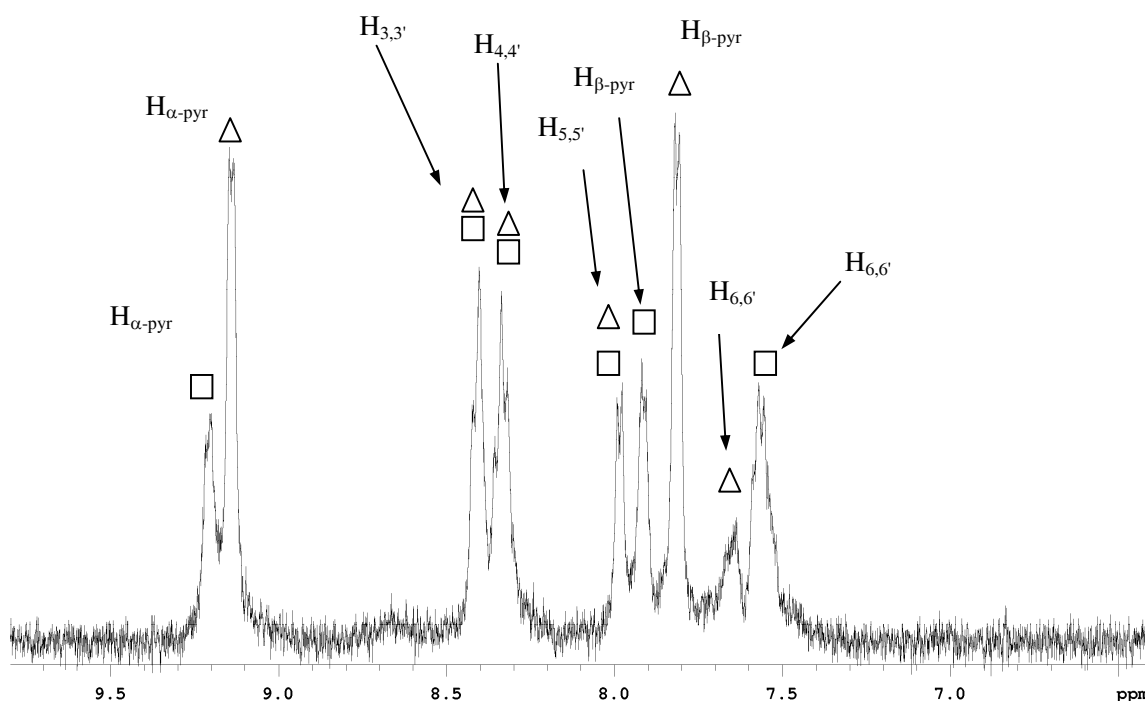


Figura 3.16.- Espectre de RMN ^1H en D_2O de les espècies $(\mathbf{1bA})_4/(\mathbf{1bA})_3$ passades 72 hores.

Es comprova com la intensitat relativa entre els polígons $(\mathbf{1bA})_4$ i $(\mathbf{1bA})_3$ s'ha invertit, així doncs, l'espècie triangular passa a ser la majoritària. Tot i aquest inesperat resultat, un comportament similar ja ha estat descrit per altres autors⁸⁵ que observen la formació única de l'espècie triangular en incrementar la temperatura de reacció, mentre que a temperatura ambient es formen les dues espècies. Aquesta dependència de la temperatura es podria

interpretar com una competició entre els efectes entàlpics i els entròpics. Per tant, a altes temperatures de reacció, els efectes entròpics podrien ser més influents que els entàlpics, induint la formació del triangle, més impedit estèricament, sobre la del quadrat, entàlpicament més afavorit.

A partir d'aquest moment, un augment del temps de reacció mantenint la temperatura a 60 °C només va conduir a l'obtenció d'un producte marró fosc, el qual va donar lloc a un espectre de RMN de ^1H amb senyals amples i poc definides que no es van poder identificar (figura 3.17).

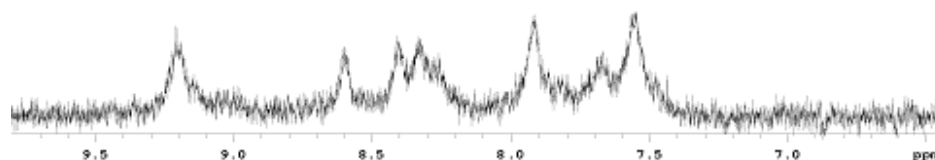


Figura 3.17.- Espectre de RMN ^1H en D_2O de les espècies $(\mathbf{1bA})_4/(\mathbf{1bA})_3$ després de 72 hores + una setmana de reacció.

Una vegada sintetitzats els polígons amb anions NO_3^- es va passar a estudiar si la substitució d'aquest pel grup triflat provocaria alguna diferència en la composició de l'equilibri. Així, la reacció entre $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{bipy})]$ (**1c**) i **A** en CH_2Cl_2 va donar lloc a la formació d'un sòlid que es va caracteritzar per les tècniques habituals. L'espectre de RMN de ^1H d'aquest sòlid dissolt en nitrometà- d_3 es mostra a la figura 3.18.

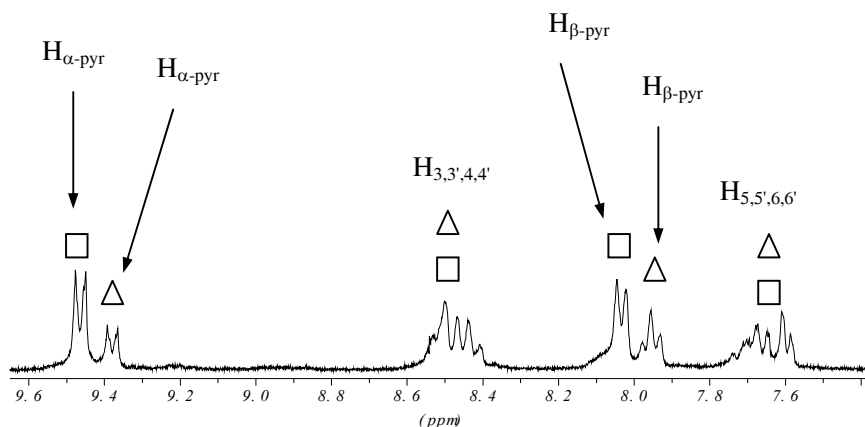


Figura 3.18.- Espectre de RMN ^1H en nitrometà- d_3 de les espècies $(\mathbf{1cA})_4/(\mathbf{1cA})_3$.

En ell s'observen l'espècie quadrada i la triangular, sent majoritària la primera.

La reacció d'autoassemblatge entre el compost **1d** i **A** en nitrometà va donar lloc a una mescla de les espècies quadrada i triangular: $(\mathbf{1dA})_4$ i $(\mathbf{1dA})_3$, ja que els espectres de RMN de ^1H i ^{19}F (nitrometà- d_3) van desvetllar la presència d'un equilibri reversible. En comparació amb l'equilibri $(\mathbf{1bA})_4/(\mathbf{1bA})_3$, on el macrocicle triangular estava afavorit, la utilització del contraió triflat va fer desplaçar l'equilibri cap a la formació de l'espècie quadrada com a producte majoritari. Aquest resultat contrasta amb l'obtingut amb els compostos anàlegs de pal·ladi. No obstant això, en el cas del platí, el canvi de NO_3^- per OTf^- implicà una variació important de les condicions de reacció (temperatura ambient, nitrometà, 4 hores) que podrien ser les responsables de la nova composició de l'equilibri.

En fer reaccionar els compostos **2a** i **2b** (amb lligand Me_2bipy) amb **A** en CH_2Cl_2 s'obtenen sòlids grocs clars. Els espectres de RMN de ^1H van mostrar mescles de productes entre els que no es trobava ni el producte de partida ni senyals assignables als macrocicles desitjats.

La reacció es va provar en altres dissolvents H_2O , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{EtOH}$ i a diverses temperatures (60 °C, reflux) però en cap cas es van obtenir espectres de RMN de ^1H que mostressin l'existència del quadrat i/o el triangle.

En conseqüència, es va provar la síntesi d'aquestes espècies fent ús dels corresponents compostos planoquadrats amb anions triflat **2c** i **2d**, més solubles en CH₂Cl₂.

L'espectre de RMN de ¹H del producte de la reacció d'autoassemblatge entre els compostos **2c** i **A**, dissolt en nitrometà-d₃, va mostrar els senyals corresponents als protons α i β dels grups piridina per a les dues espècies esperades (**2cA**)₄/**(2cA)**₃ (figura 3.19) sent l'espècie quadrada la majoritària.

En l'espectre de RMN de ¹⁹F (figura 3.20) el senyal del quadrat s'observa a camps més alts que per a l'espècie (**2cA**)₃.

Malgrat els bons resultats obtinguts amb la cantonada de pal·ladi [Pd(OTf)₂(Me₂bipy)] (**2c**), el compost anàleg de platí no va proporcionar resultats positius en les reaccions d'autoassemblatge.

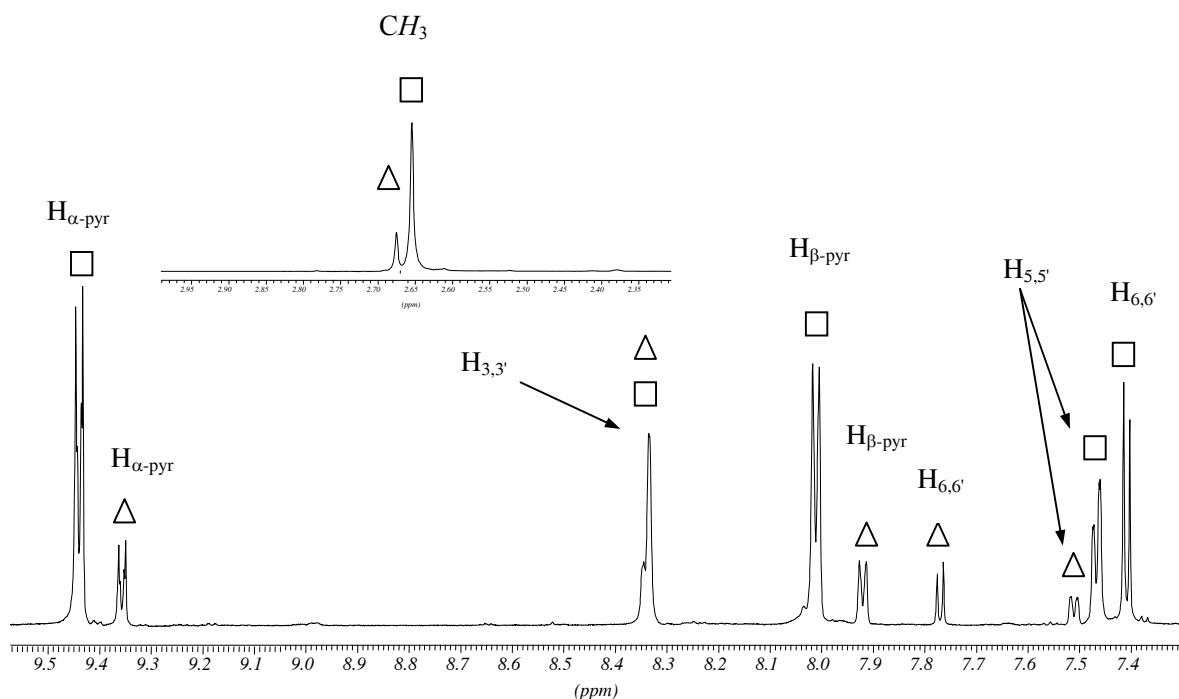


Figura 3.19.- Espectre de RMN de ¹H en nitrometa-d₃ de les espècies (**2cA**)₄/**(2cA)**₃.

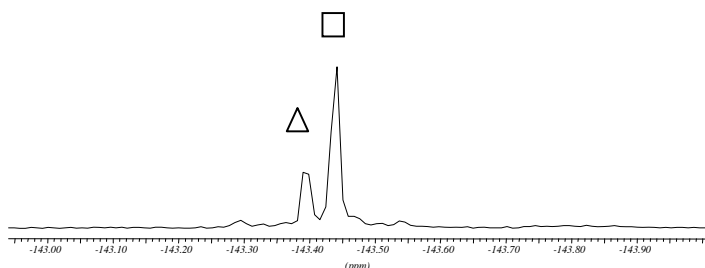


Figura 3.20.- Espectre de RMN de ^{19}F en nitrometà- d_3 de les espècies $(2\text{cA})_4/(2\text{cA})_3$.

A causa de la presència del grup orgànic ${}^t\text{Bu}$ en les posicions 4 i 4' de la 2,2'-bipiridina, només es van estudiar les reaccions d'autoassemblatge de les cantonades amb lligands triflato.

Tal com s'ha descrit en la bibliografia,⁵² la cantonada $[\text{Pd}(\text{OTf})_2({}^t\text{Bu}_2\text{bipy})]$ (**3a**) no s'aïlla en estat sòlid. Així doncs, es va fer reaccionar el precursor $[\text{PdCl}_2({}^t\text{Bu}_2\text{bipy})]$ amb 2 equivalents de AgOTf en CH_2Cl_2 per a formar la corresponent cantonada. La posterior reacció d'autoassemblatge amb la quantitat equimolar d'**A**, va donar lloc a un sòlid gris en suspensió que es va filtrar i assecar. L'espectre de RMN de ${}^1\text{H}$ del sòlid dissolt en nitrometà deuterat es mostra a la figura 3.21. De nou s'observa l'obtenció d'un equilibri entre $(\mathbf{3aA})_4$ i $(\mathbf{3aA})_3$ on l'espècie quadrada és la majoritària.

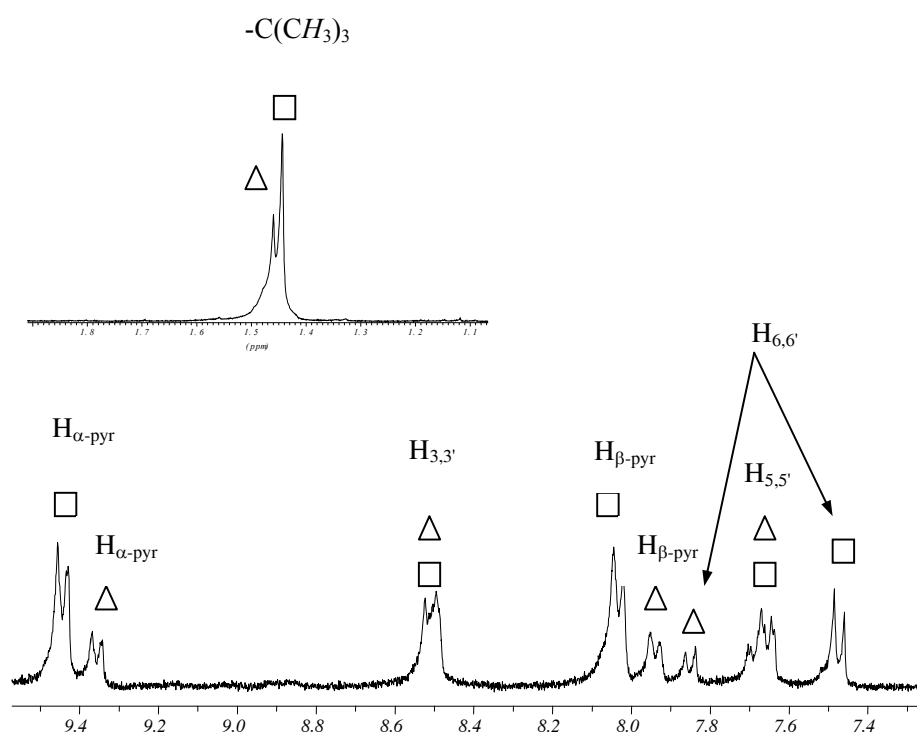


Figura 3.21.- Espectre de RMN de ^1H en nitrometà- d_3 de les espècies $(3\text{aA})_4/(3\text{aA})_3$.

L'espectre de RMN de ^{19}F corroborarà la formació dels dos macrocicles, observant-se que la posició relativa dels senyals del quadrat i el triangle segueix la tendència observada en nitrometà deuterat (figura 3.22).

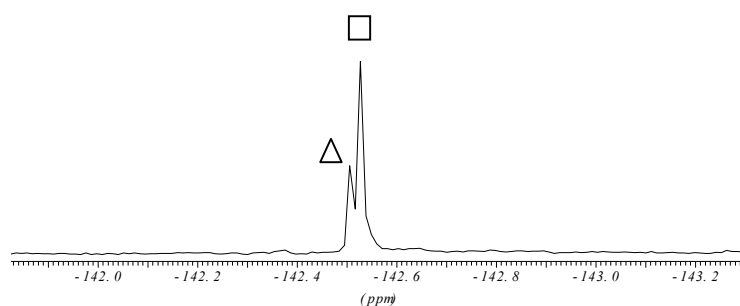


Figura 3.22.- Espectre de RMN de ^{19}F en nitrometà- d_3 de les espècies $(3\text{aA})_4/(3\text{aA})_3$.

Quan es va fer la reacció entre la cantonada **3b** (aïllada en estat sòlid) i l'aresta **A** s'obtingué un sòlid marró que mitjançant estudis de RMN de ^1H (figura 3.23) i de ^{19}F (figura 3.24) en nitrometà- d_3 es va assignar a una mescla del quadrat (**3bA**) $_4$ i el triangle (**3bA**) $_3$.

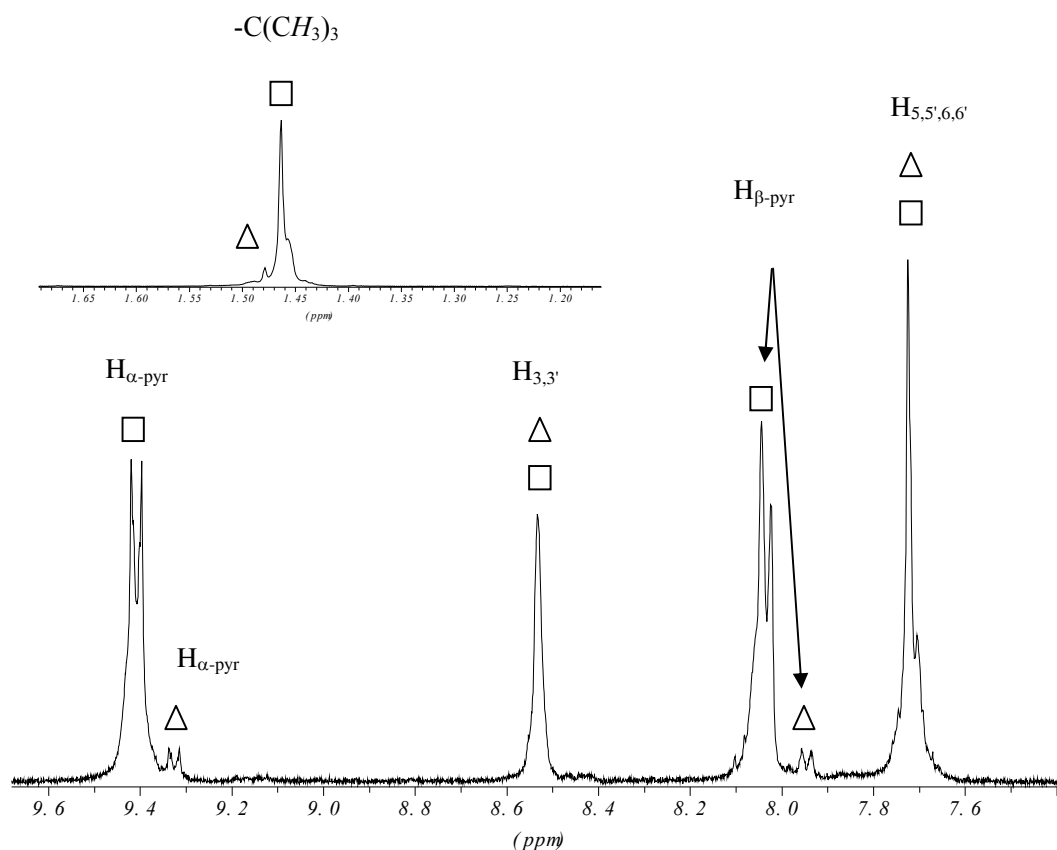


Figura 3.23.- Espectre de RMN de ^1H en nitrometà- d_3 de les espècies (**3bA**) $_4$ /(**3bA**) $_3$.

Els espectres mostren que l'espècie quadrada és en aquest cas predominant i que per a una mateixa concentració del metall, aquest predomini és significativament més gran que el que s'acaba de mostrar per als compostos anàlegs amb pal·ladi.

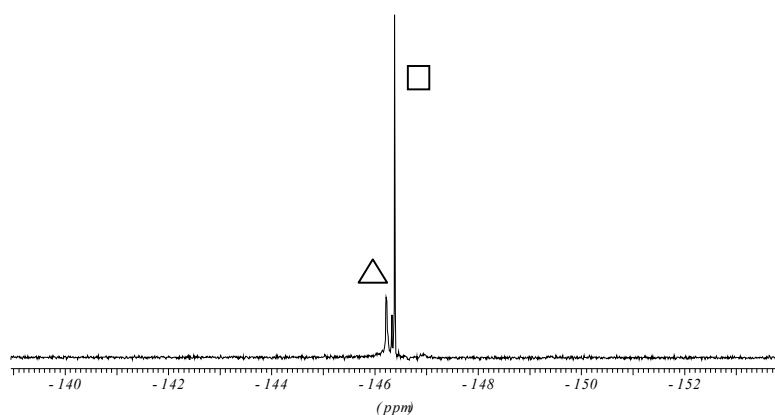


Figura 3.24.- Espectre de RMN de ^{19}F en nitrometà- d_3 de les espècies $(\mathbf{3bA})_4/(\mathbf{3bA})_3$.

3.2.1.2.- CARACTERITZACIÓ DE L'EQUILIBRI QUADRAT I TRIANGLE MOLECULARS MITJANÇANT ESPECTROMETRIA DE MASSES D'ALTA RESOLUCIÓ

La caracterització d'espècies supramoleculares i l'estudi de les seves propietats requereix l'aplicació d'una gran varietat de tècniques com el RMN multinuclear (com ja s'ha comentat), l'espectroscòpia d'IR, l'espectroscòpia UV/Vis, la voltametria cíclica, l'anàlisi estructural per difracció de raigs X o l'espectrometria de masses. Mentre que els senyals en els diferents espectres de RMN ens indiquen la simetria de les espècies presents, a vegades no es poden aclarir del tot les estructures particulars i el nombre de subunitats que les formen.

L'anàlisi d'aquestes espècies supramoleculares mitjançant difracció de raigs X aporta la informació necessària per a conèixer l'estructura, la simetria i nombre de subunitats, tot i que no sempre és fàcil i possible l'obtenció de monocristalls adequats.

Una de les tècniques que ens permet aconseguir dades de la massa exacta de les espècies supramoleculares presents, sense haver de recórrer a la "fortuna o serendipitat" que suposa l'obtenció de cristalls aptes per a difracció de raigs X, és l'espectrometria de masses d'alta resolució. Cal dir que sovint és difícil ionitzar espècies amb enllaços dèbils i no covalents sense que es produeixin fragmentacions tot i utilitzar tècniques d'ionització suau com

l'espectrometria de masses MALDI (*matrix-assisted laser desorption/ionization*) i/o l'ESI (*electrospray ionization*).

Els experiments ESI-FT-ICR (*electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance*) d'alta resolució ofereixen la possibilitat d'obtenir informació, no només de la relació m/z dels diferents fragments, sinó que també ens permeten assignar els components d'una mescla amb estats de càrrega diferents mitjançant l'estudi de la separació entre pics de les distribucions isotòpiques, podent evidenciar en el nostre cas la presència de les dues espècies que es troben en equilibri. La combinació d'alta sensibilitat, velocitat i exclusió dels possibles efectes dels dissolvents ofereixen la capacitat d'ionitzar dèbilment espècies amb enllaços no covalents i evitar d'aquesta manera la fragmentació completa d'aquestes supramolècules.⁷³

És important destacar, que la tecnologia ICR en aquesta tècnica és emprada per dos motius importants: es poden obtenir distribucions isotòpiques més precises i completes gràcies a la gran resolució que aporta i segon, la possibilitat que s'estableix de seguir tot el temps les reaccions en fase gas i així poder aprendre els mecanismes de fragmentació que tenen lloc.^{73,86}

Amb aquesta tècnica s'han obtingut resultats satisfactoris per a les espècies [(1dA)₄]/(1dA)₃, (2cA)₄/(2cA)₃, (3aA)₄/(3aA)₃, (3bA)₄/(3bA)₃] dissoltes en nitrometà.

Malauradament per als compostos [(1aA)₄]/(1aA)₃, (1bA)₄/(1bA)₃] solubles en H₂O, anàlegs als anteriors però amb contraió NO₃⁻, no ha estat possible la caracterització mitjançant aquesta tècnica. Així com tampoc per als polígons de pal·ladi amb lligand 2,2'-bipiridina i contraió triflat, (1cA)₄/(1cA)₃, malgrat la seva solubilitat en nitrometà. En tots aquests casos s'han obtingut senyals corresponents a fragments mono o bimetal·lics que no confirmen l'existència de les dues supramolècules presents en equilibri.

En la figura 3.25 s'observen els senyals del quadrat obtingut a partir de la cantonada de platí [Pt(OTf)₂(bipy)] (1d): $m/z = 1757,1$ [(1dA)₄-2(OTf)]²⁺, $1121,7$ [(1dA)₄-3(OTf)]³⁺, $804,1$ [(1dA)₄-4(OTf)]⁴⁺, $613,4$ [(1dA)₄-5(OTf)]⁵⁺, $486,4$ [(1dA)₄-6(OTf)]⁶⁺ així com del triangle molecular: $m/z = 1280,6$ [(1dA)₃-2(OTf)]²⁺, $804,1$ [(1dA)₃-3(OTf)]³⁺, $565,8$

$[(1dA)_3-4(OTf)]^{4+}$, 422,8 $[(1dA)_3-5(OTf)]^{5+}$. Aquests senyals corresponen a les pèrdues successives d'anions triflat.

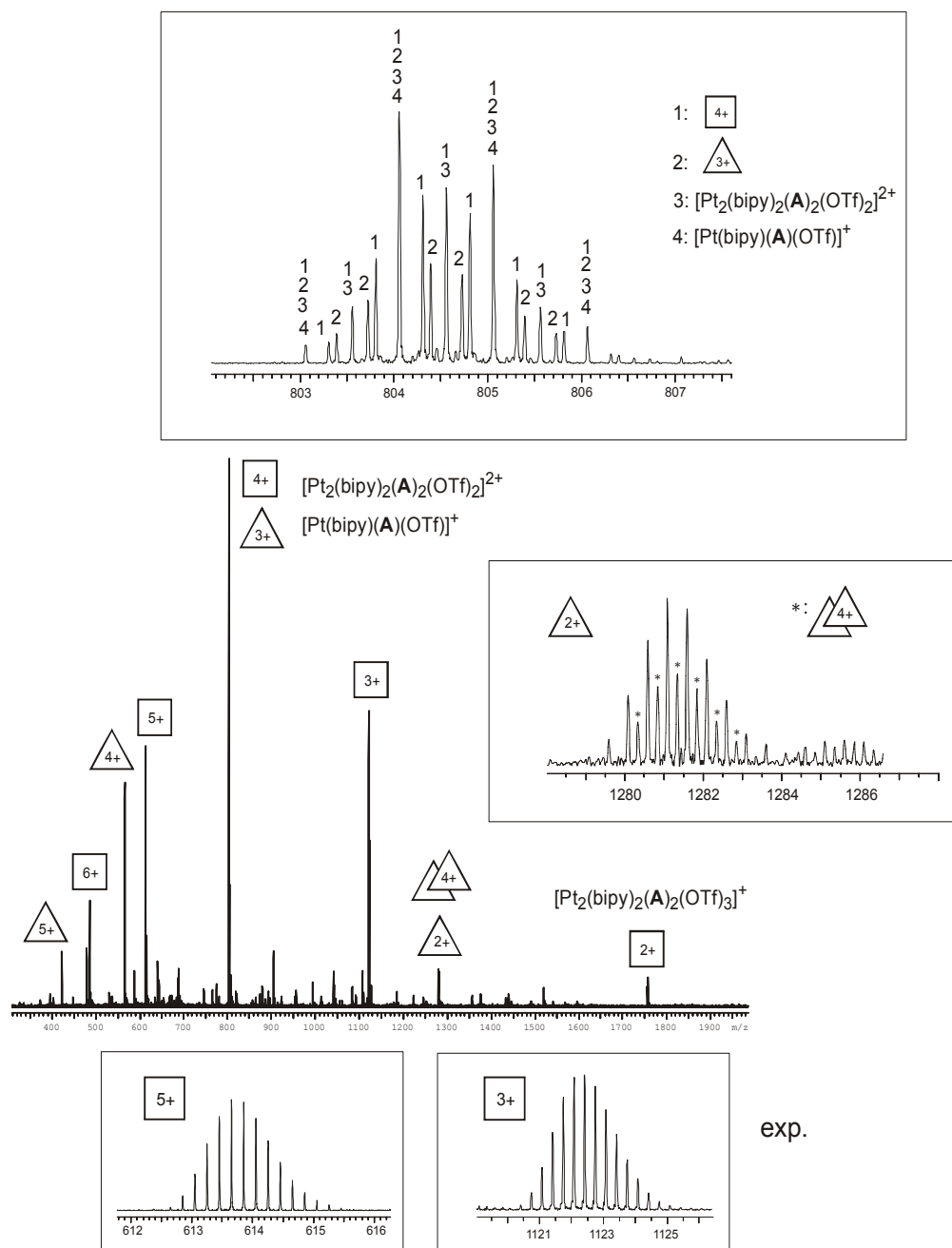


Figura 3.25.- Espectre de masses ESI(+)-d'alta resolució dels compostos $(1dA)_4/(1dA)_3$.

Com ja s'ha comentat, l'estudi detallat de les distribucions isotòpiques dóna informació de la càrrega del fragment.

Si s'observa la distribució isotòpica del senyal corresponent al quadrat amb càrrega +5 ($m/z = 613,4$) es pot comprovar, amb facilitat, que el nombre de pics entre unitats de massa/càrrega consecutives és igual a 5 ($\Delta m = 0,20$ amu), justificant l'assignació de la càrrega +5 per aquest senyal. De la mateixa manera, s'assigna la càrrega del quadrat +3 ($m/z = 1121,7$), on en aquest cas el nombre de pics entre unitats massiques és igual a 3 ($\Delta m = 0,33$ amu).

En moltes ocasions els senyals obtinguts corresponen a la superposició de diferents espècies, així el conjunt de senyals a $m/z = 804,1$ correspon a un fragment mononuclear $[\text{Pt}(\text{bipy})(\mathbf{A})(\text{OTf})]^+$, un binuclear $[\text{Pt}_2(\text{bipy})_2(\mathbf{A})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$ i les espècies quadrada amb càrrega +4 i triangular amb càrrega +3 (part superior de la figura 3.25)

Cal dir que en algun dels polígons moleculars estudiats es generen diferents agregats en fase gas, fenomen ja descrit en la bibliografia,⁷³ que es poden interpretar com estructures tipus *sandwich*, tal com s'observa a $m/z = 1280,6$ en la figura 3.25.

Per als derivats de la 4,4'-^tBu₂-2,2'-bipiridina s'han pogut obtenir espectres de masses informatius tant per als compostos de Pd com de Pt.

L'espectre de masses ESI(+) d'alta resolució dels productes $(\mathbf{3aA})_4/(\mathbf{3aA})_3$ dissolts en nitrometà es mostra en la figura 3.26. Els pics a $m/z = 1153,7$, 1316,5, 1805,0 es poden assignar al quadrat triplement carregat $[(\mathbf{3aA})_4-3(\text{OTf})]^{3+}$, al triangle $[(\mathbf{3aA})_3-2(\text{OTf})]^{2+}$ i a la superposició del quadrat doblement carregat $[(\mathbf{3aA})_4-2(\text{OTf})]^{2+}$ i l'espècie bimetal·lica $[\text{Pd}_2(4,4'-^t\text{Bu}_2-2,2'-\text{bipy})_2\mathbf{A}_2(\text{OTf})_3]^+$ respectivament.

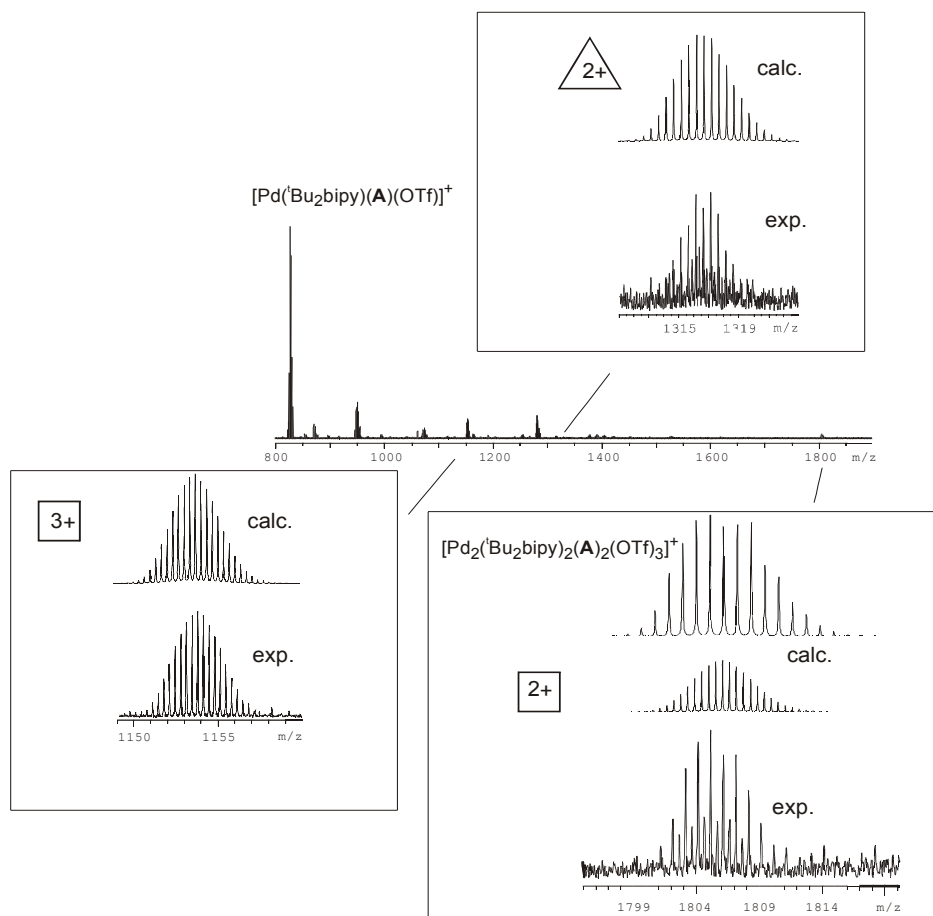


Figura 3.26.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució dels compostos $(\mathbf{3aA})_4/(\mathbf{3aA})_3$.

Per als productes $(\mathbf{3bA})_4/(\mathbf{3bA})_3$ dissolts en nitrometà (figura 3.27) el pic més intens correspon a l'espècie quadrada triplement carregada $[(\mathbf{3bA})_4-3(\text{OTf})]^{3+}$ ($m/z = 1271,3$). Altres pics rellevants són: els quadrats $[(\mathbf{3bA})_4-2(\text{OTf})]^{2+}$ ($m/z = 1981,3$), $[(\mathbf{3aA})_4-4(\text{OTf})]^{4+}$ ($m/z = 916,2$) i els triangles $[(\mathbf{3bA})_3-2(\text{OTf})]^{2+}$ ($m/z = 1448,8$) i $[(\mathbf{3bA})_3-3(\text{OTf})]^{3+}$ ($m/z = 916,2$) que en alguns casos estan superposats amb espècies de menys nuclearitat.

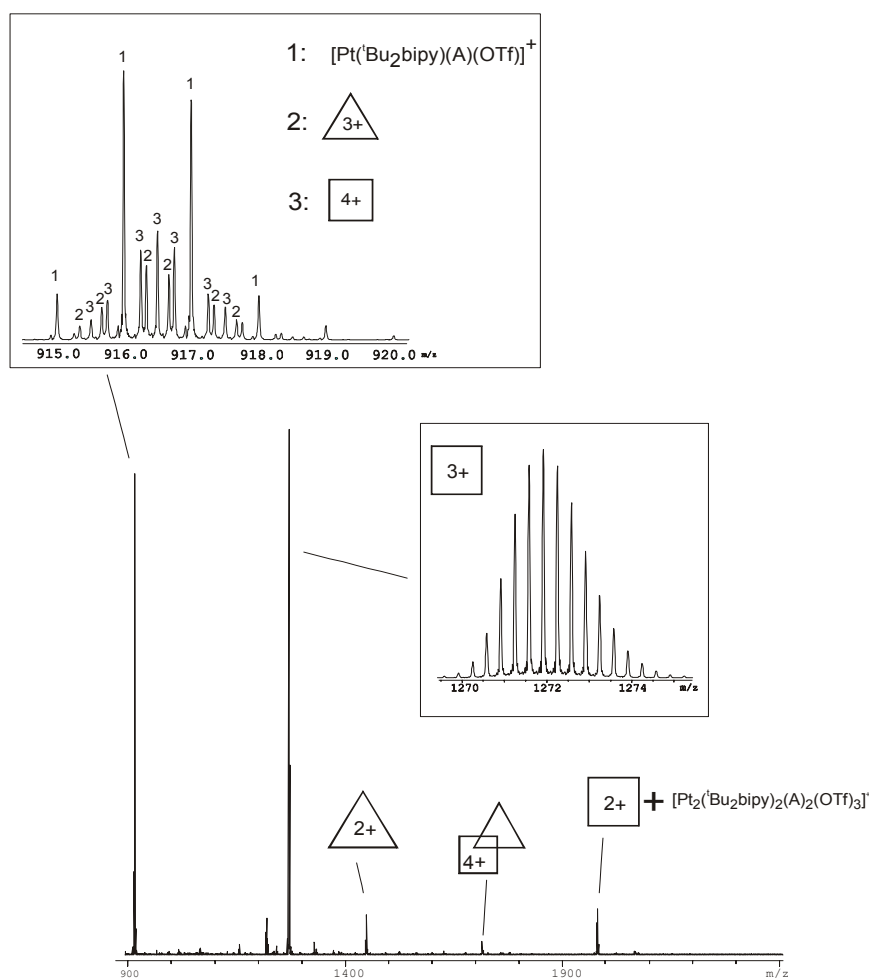


Figura 3.27.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució dels compostos $(\mathbf{3bA})_4/(\mathbf{3bA})_3$.

Com a conclusió d'aquests experiments s'observa, de manera general, que els compostos de pal·ladi pateixen majors fragmentacions durant l'interval entre la ionització i la detecció, degut a la menor energia d'enllaç Pd-N respecte al Pt-N. Així, en els espectres de masses d'alta resolució dels polígons moleculars de platí, els pics corresponents a les espècies supramoleculares sense fragmentar són més intensos (comparació entre la figura 3.26 i 3.27).

3.2.1.3.- ESTUDI MITJANÇANT RMN DE ¹H DOSY D'UNA SOLUCIÓ DE (1aA)₄/(1aA)₃

Els experiments de RMN de ¹H DOSY permeten determinar el coeficient de difusió dels components presents en la solució mitjançant la mesura de l'extinció dels seus senyals de ressonància magnètica nuclear quan s'aplica sobre la mostra un gradient en el camp magnètic,⁸⁷ sent una tècnica especialment valuosa per a investigar espècies que es troben en equilibri.⁸⁸ En general, la difusió de cadascun dels components d'una solució és funció de la seva mida molecular. En aquesta premissa es basa l'experiment per a separar individualment els senyals de RMN de cada unitat de la mescla. Així, els senyals que pertanyen a una espècie petita surten en l'eix de difusió a un valor més gran respecte a una altra amb una mida superior. A part d'assignar els senyals a cada component de la mescla, la tècnica permet extreure informació dels coeficients de difusió obtenint els valors dels radis hidrodinàmics⁸⁹ de les diverses substàncies presents en la mescla emprant l'equació d'*Einstein-Stokes*⁹⁰ (equació 3.1).

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta r_{ef}}$$

k és la constant de Boltzmann

T és la temperatura absoluta

η és la viscositat de la dissolució

r_{ef} és el radi efectiu de la molècula més el dissolvent unit (radi hidrodinàmic)

(Equació 3.1)

Aquesta equació permet relacionar el valor de la difusió de translació amb la mida molecular mitjançant una aproximació que considera que la molècula que difón està inscrita dintre una esfera de radi efectiu (r_{ef}) anomenat també radi hidrodinàmic.

A la bibliografia es descriuen molt exemples de la utilitat i àmbit de la tècnica. Per exemple, els treballs de *Fujita i col·laboradors*^{91,92} on se separen diferents tipus de

catenans. A tall d'exemple, en la figura 3.28 s'observa l'experiment de RMN de ^1H DOSY en D_2O d'una mescla de components així com els RMN de ^1H monodimensionals de les dues espècies existents en solució. En l'experiment DOSY es poden observar els senyals corresponents a cada supramolècula en funció del seu coeficient de difusió.

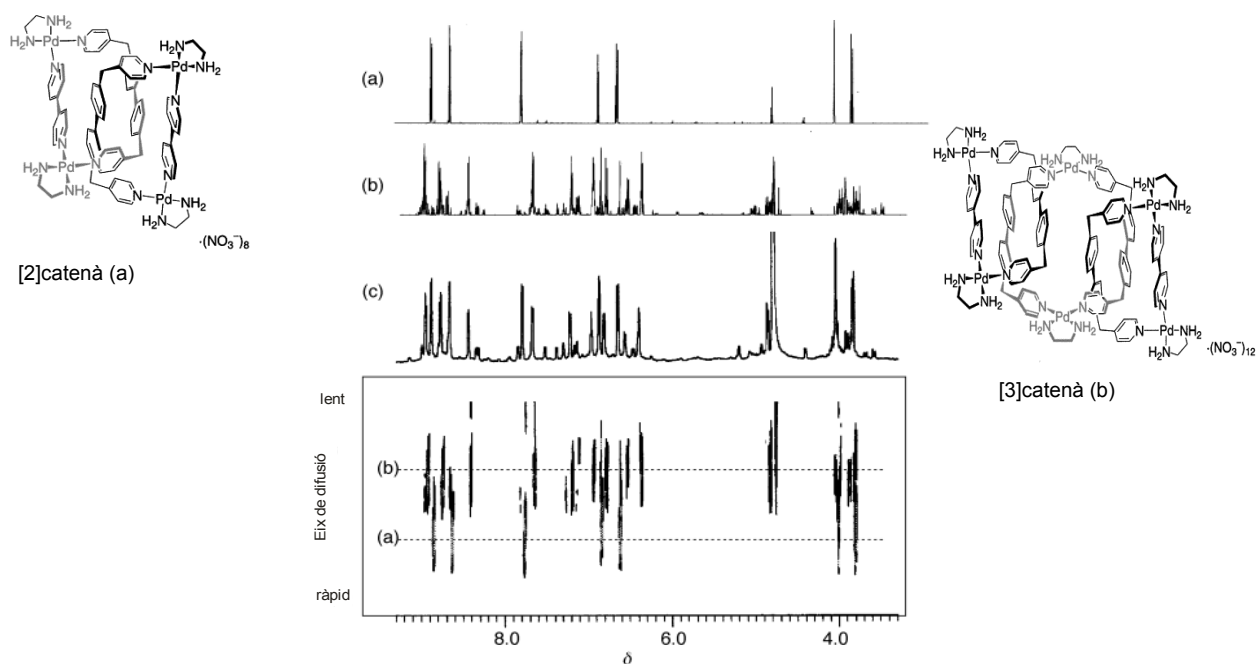
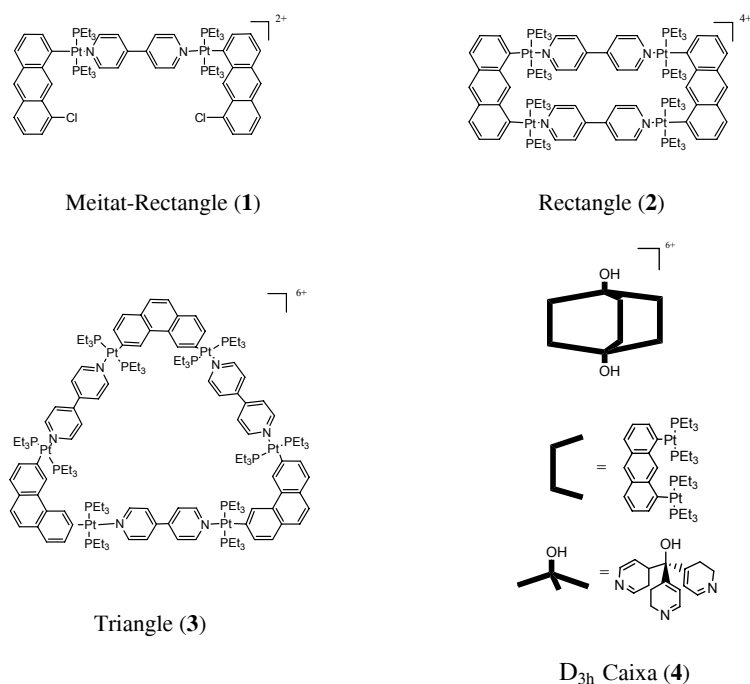


Figura 3.28.- Compostos sintetitzats per *Fujita i col·laboradors*⁹² i caracteritzats per RMN ^1H DOSY en D_2O . a) Espectre del [2]catenà, b) Espectre del [3]catenà, c) Espectre de la mescla.

També cal destacar els estudis publicats per *Stang i col·laboradors*⁹³ on es caracteritzen diversos polígons moleculars mitjançant experiments de RMN de ^1H DOSY. En la figura 3.29 es mostren els macrocicles estudiats i a la taula adjunta els valors dels coeficients de difusió i els radis hidrodinàmics dels diferents components supramoleculars presents en solució.



Compost	Coefficient de difusió (x10 ⁻¹⁰ m ² /s, 293 K)	Radis hidrodinàmics ^a (Å)
1	4,2	8,3
2	3,0	11,5
3	2,1	16,5
4	2,7	12,8

^aValors calculats emprant les dades de nitrometà deuterat a 293K.

Figura 3.29.- Compostos sintetitzats *Stang i col·laboradors*⁹³ i caracteritzats per RMN ¹H DOSY.

Taula amb els valors experimentals de coeficient de difusió i radi hidrodinàmic per a cada component de la mescla.

Amb la intenció d'adquirir experiència en la realització i comprensió d'experiments de RMN de ¹H DOSY es va realitzar un estudi en D₂O de les espècies **(1aA)₄**/**(1aA)₃** (figura 3.30). Es va poder observar la separació dels senyals corresponents a cada polígon molecular, així com mesurar el respectiu coeficient de difusió mitjà.

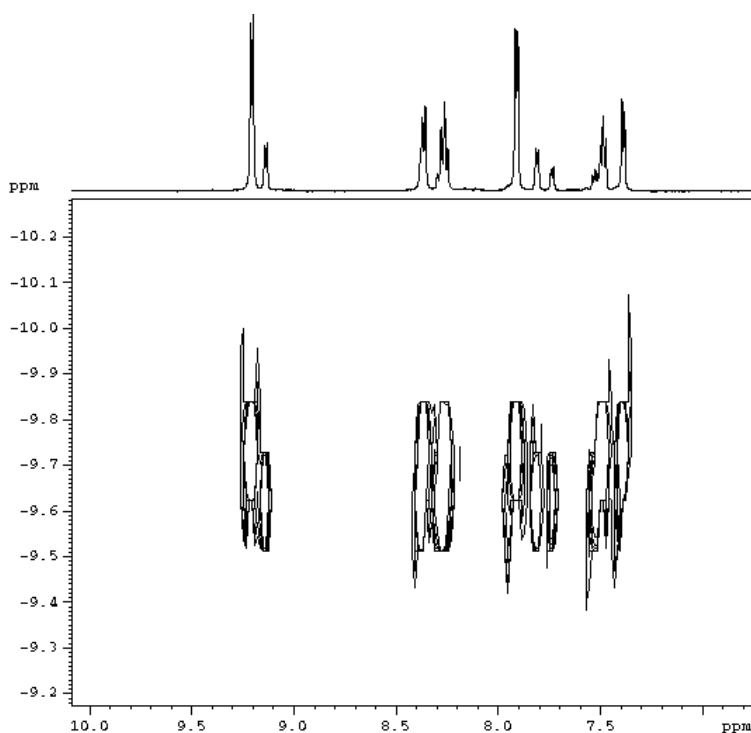


Figura 3.30.- Espectre de RMN ^1H DOSY en D_2O de les espècies $(\mathbf{1aA})_4/(\mathbf{1aA})_3$.

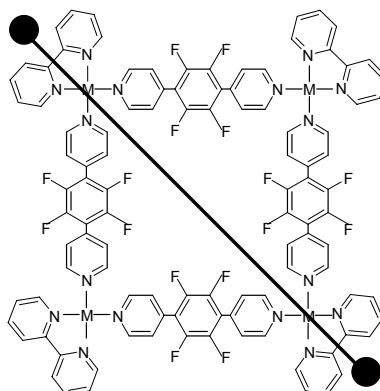
En la següent taula (taula 3.3) es mostren els valors dels coeficients de difusió així com els radis hidrodinàmics obtinguts a partir de l'equació de *Einstein-Stokes*⁹⁰ (equació 3.1).

Compost	Coefficient de difusió ($\times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 298 K)	Radis hidrodinàmics ^a (Å)
(1aA)₄	1,78	10,8
(1aA)₃	2,12	9,0

^aValors calculats emprant les dades de D_2O a 298K.

Taula 3.3.- Valors dels coeficients de difusió i radis hidrodinàmics obtinguts mitjançant l'experiment RMN ^1H DOSY en D_2O de les espècies $(\mathbf{1aA})_4/(\mathbf{1aA})_3$.

Amb la intenció de comprovar la validesa dels valors dels radis obtinguts, s'han realitzat càlculs teòrics amb el programa CERIUS2 per tal d'estimar teòricament el radi hidrodinàmic corresponent al quadrat molecular. S'ha considerat que el radi de la supramolècula és la meitat del valor de la diagonal més llarga que compren també el valor del radi de Van der Waals dels hidrògens *para* de la 2,2'-bipiridina (esquema 3.7)

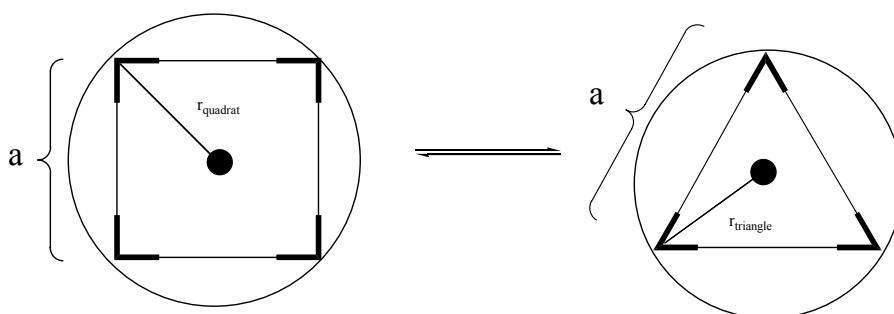


Esquema 3.7.

El valor trobat mitjançant els esmentats càlculs (16,1 Å) no concorda amb les dades obtingudes per al quadrat molecular (10,8 Å) mitjançant l'experiment de RMN de ^1H DOSY, de la mateixa manera que succeeix en altres exemples de la bibliografia.⁷⁴

Tot i així, es va realitzar un estudi per a comprovar si la relació entre els valors dels radis hidrodinàmics trobats mitjançant l'experiment de RMN de ^1H DOSY per a les dues espècies s'ajustaven a la relació existent entre els radis d'un quadrat i un triangle que estan inscrits en una esfera (esquema 3.8). Considerant que el valor del costat del polígon (a) és igual per a tots dos i mitjançant càlculs geomètrics senzills a partir dels radis de les dues espècies definides en l'esquema 3.8, es pot comprovar que la relació entre radis $r_{\text{triangle}}/r_{\text{quadrat}} = 0,82$. Si fem el quocient entre els valors experimentals dels radis hidrodinàmics de les espècies quadrat i triangle moleculars obtinguts mitjançant els coeficients de difusió emprant l'equació *Einstein-Stokes*⁹⁰ obtenim un valor de $r_{\text{triangle}}/r_{\text{quadrat}}$

= 0,84. Aquest valor comprova que els coeficients de difusió (o radis hidrodinàmics) trobats experimentalment s'ajusten raonablement bé a una espècie quadrada i a una espècie triangular relacionades entre si. En la bibliografia es descriuen exemples similars on la relació de radis hidrodinàmics entre un triangle i un quadrat supramoleculars és $\approx 0,8$.⁶⁵



Esquema 3.8.- Aproximació emprada per a trobar la relació $r_{\text{triangle}}/r_{\text{quadrat}}$ mitjançant càlculs geomètrics senzills.

3.2.2.- RECONeixEMENT MOLECULAR

Un dels objectius dels estudis dels processos de reconeixement molecular consisteix en preparar molècules que siguin capaces d'enllaçar selectivament espècies introduint-les a les seves cavitats mitjançant forces intermoleculares (electrostàtiques, hidrofòbiques, enllaços d'hidrogen, π - π *stacking*) gràcies a la presència de llocs d'unió complementaris, formant així una supermolècula, és a dir, un parell receptor-substrat (*host-guest*). Una condició fonamental perquè la interacció *host-guest* sigui forta és que la geometria del receptor i del substrat siguin adequades per tal de poder assolir una disposició òptima i afavorir la interacció.

En la bibliografia es descriuen molt exemples i variants d'aquest fenomen bàsic de la química supramolecular. Així la química de coordinació ja ha utilitzat amb èxit estructures discretes com macrocicles,^{2,49,94} hèlixs,^{2,95,96} "caixes"^{2,11,49,51,97} i "barres"^{2,98} com a receptors en processos de reconeixement molecular.

Com ja s'ha indicat, l'any 1990 *Fujita*^{11,83} va descriure un quadrat format mitjançant l'autoassemblatge espontani de les subunitats 4,4'-bipiridina i $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$, que és capaç d'encapsular dintre la pròpia cavitat substrats (*guest*) rics en electrons com el 1,3,5-trimetoxibenzè amb una constant d'associació elevada (750 L mol^{-1}). Tres anys més tard i seguint la mateixa metodologia va utilitzar l'aresta fluorada 1,4-bis(4-piridilmetil)tetrafluorobenzè i el mateix compost de pal·ladi ($[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$) per a construir supramolècules binuclears amb capacitat de reconèixer el mateix 1,3,5-trimetoxibenzè amb una constant d'associació 3 vegades superior. Aquesta diferència en el valor de les constants s'atribueix a la major deficiència electrònica que aporta l'anell fluorat introduït al conjunt, possibilitant així el reconeixement del *guest* d'una forma més efectiva.⁹⁴

Prenent com a referència aquests resultats, el nostre grup de treball va realitzar estudis de reconeixement molecular en solució aquosa de molècules orgàniques riques en electrons utilitzant els quadrats moleculars derivats de l'etilendiamina amb l'aresta fluorada **A** ($[\text{M}(\text{en})(\text{A})]_4(\text{NO}_3)_8$, (M = Pt, Pd)). Mitjançant l'espectroscòpia de RMN de ^1H es van

estudiar els desplaçaments químics dels substrats en interaccionar amb els receptors i a partir d'aquestes dades es va obtenir l'estequiometria i la constant d'associació per als compostos representats a la figura 3.31.

Com a continuació d'aquest treball es va pensar en utilitzar els polígons moleculars que s'acaben de descriure, ja que presenten les mateixes característiques que les supramolècules derivades de l'etilendiamina (cavitats pobres en electrons degut tant a la presència d'anells fluorats i grups piridina en la seva estructura com a la elevada càrrega positiva), per a intentar realitzar un estudi anàleg.

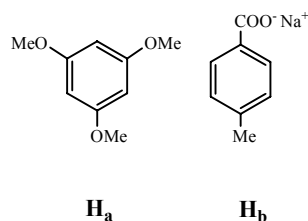


Figura 3.31.- Compostos orgànics emprats com a substrats en estudis de reconeixement molecular.

Cal destacar que una vegada sintetitzats els compostos **(1aA)₄/(1aA)₃**, en realitzar els espectres de RMN es va observar una terbolesa en la solució que apareixia immediatament després de dissoldre en D₂O el sòlid groc pàl·lid obtingut. Tot i la lleugera terbolesa es va poder caracteritzar completament el compost emprant les tècniques ja comentades.

Estudis cinètics descrits a la bibliografia indiquen que les reaccions de substitució per a compostos amb lligand diimina són de l'ordre de 6000 vegades més ràpides que les de compostos anàlegs amb lligands diamina.⁹⁹ Aquest fet experimental podria explicar la degradació dels polígons moleculars derivats de la 2,2'-bipiridina en H₂O i la terbolesa descrita en diferents rangs de concentració. Així es varen realitzar diferents proves d'estabilitat fins arribar a la conclusió que el nostre producte patia un procés d'hidròlisi a partir de pH 5,5 aproximadament.

Tot i així, es va dur a terme una prova a una concentració aproximada 5 mM per a cadascun ($[H_a] = [receptor] = 5 \text{ mM}$) amb la intenció de detectar possibles interaccions. Després de la preparació de la mostra emprant com a substrat el compost orgànic **H_a**,

l'espectre de RMN ^1H va desvetllar una lleugera variació i eixamplament dels senyals corresponents als protons del substrat ($\Delta\delta < 0,1$ ppm), indicant la possible existència d'una interacció molt dèbil entre el receptor i el substrat del nostre sistema.

Degut a les característiques bàsiques del substrat \mathbf{H}_b no es varen realitzar assajos com els descrits anteriorment.

Com a conseqüència dels resultats obtinguts, es va decidir fer un canvi de contraió substituint l'anió NO_3^- dels compostos $(\mathbf{1aA})_4/(\mathbf{1aA})_3$ pel grup PF_6^- i així poder dissoldre els compostos resultants en nitrometà- d_3 evitant les reaccions de substitució que es produeixen en medi aquós.

Es va realitzar l'estudi dels processos de reconeixement molecular en nitrometà deuterat dels compostos $(\mathbf{1aA})_4/(\mathbf{1aA})_3$ (amb el contraió PF_6^-) en la proporció ($[\mathbf{H}_a] = [\text{receptor}] = 5$ mM) a temperatura ambient. Passats 60 minuts s'enregistrà l'espectre de RMN de ^1H i no es varen detectar canvis en la forma dels senyals i/o variació en els desplaçaments químics del receptor i/o substrat.

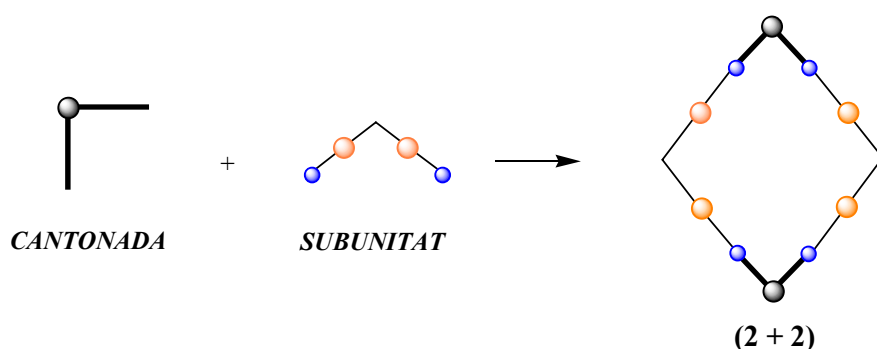
Els intents de reconeixement molecular amb altres polígons moleculars solubles en nitrometà- d_3 , com per exemple per als compostos $(\mathbf{2cA})_4/(\mathbf{2cA})_3$, varen evidenciar novament la manca d'interaccions receptor-substrat.

Malgrat la impossibilitat de realitzar els estudis de reconeixement molecular en H_2O , el fet que l'addició dels substrats en dissolvents no aquosos com el nitrometà no hagi donat resultats per als polígons sintetitzats en aquest treball, reforça la conclusió extreta dels estudis previs realitzats amb quadrats derivats de l'etilendiamina,⁵² segons els quals les interaccions hidrofòbiques receptor-substrat dominen sobre les interaccions electrostàtiques en aquest tipus de sistemes.

3.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE METAL·LOMACROCICLES HETEROMETÀL·LICS

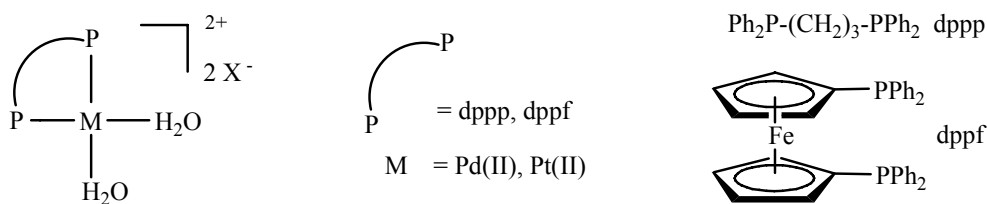
Una vegada descrita la síntesi i caracterització dels quadrats i triangles moleculars homometàl·lics, es va orientar l'esforç cap a la síntesi de noves espècies supramoleculares heterometàl·liques amb la intenció d'ampliar les característiques ja descrites per les espècies homometàl·liques i obtenir productes amb altres geometries i amb propietats útils per a diverses aplicacions com la fotofísica, la catàlisi, etc.

L'esquema 3.9 descriu el resultat que cal esperar en coordinar una cantonada planoquadrada amb angle d'aproximadament 90° al voltant del centre metàl·lic amb una subunitat flexible organometàl·lica ditòpica de Au(I). És clar, que existeix la possibilitat d'obtenir espècies de nuclearitat més elevada, (3 + 3), (4 + 4), etc.



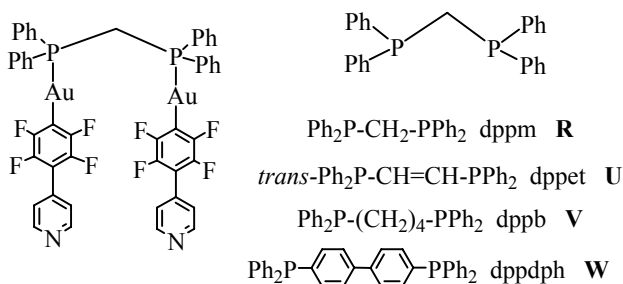
Esquema 3.9.

Les cantonades utilitzades en aquest apartat són compostos similars als de l'apartat 3.2, espècies de Pd(II) i Pt(II) amb formula general $[M(H_2O)_2(\text{difosfina})](OTf)_2$ ($M = Pd, Pt$; difosfina = dppp, dppf) (esquema 3.10).



Esquema 3.10.

Les subunitats organometàl·liques fluorades que s'han emprat per a obtenir els metal·lomacrocicles supramoleculars heterometàl·lics són part dels compostos binuclears de Au(I) amb 4-tetrafluorofenilpiridina terminal descrits en el capítol 2 d'aquesta memòria (esquema 3.11). Així doncs, s'han escollit 4 compostos en funció de la naturalesa i llargada de la cadena carbonada de la difosfina. La subunitat derivada de la dppm (**R**) que disposa d'un sol carboni sp³ entre els dos àtoms de fòsfor, la subunitat derivada de la dppb (**V**) per la flexibilitat que aporta, la derivada de la dppet (**U**) per l'especial disposició que genera la configuració *trans* d'un grup etilè i finalment la derivada de la dppdph (**W**) per l'elevada rigidesa que presenta.



Esquema 3.11.

Finalitzada la síntesi i caracterització de les subunitats individuals, l'objectiu d'aquest apartat ha estat obtenir metal·lomacrocicles heterometàl·lics d'or amb pal·ladi o plati seguint la metodologia sintètica de l'autoassemblatge. Cal destacar que en la bibliografia només es descriu un exemple de macrocicle heterometàl·lic on un dels àtoms metàl·lics que constitueixen l'espècie és Au(I). Aquest treball publicat l'any 2002 per Bruce i col·laboradors¹⁰⁰ sintetitza el compost representat en la figura 3.32 mitjançant el "mètode acac", i no a través d'una reacció d'autoassemblatge.

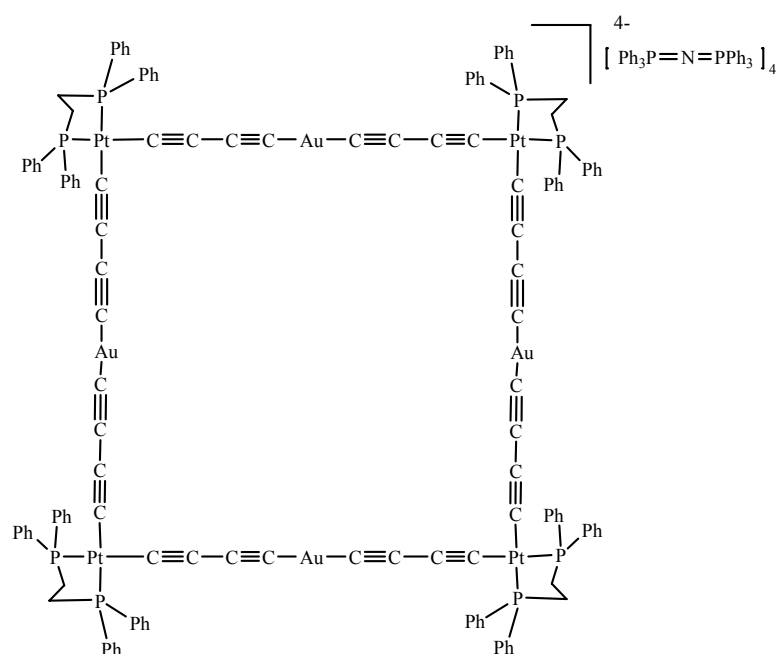
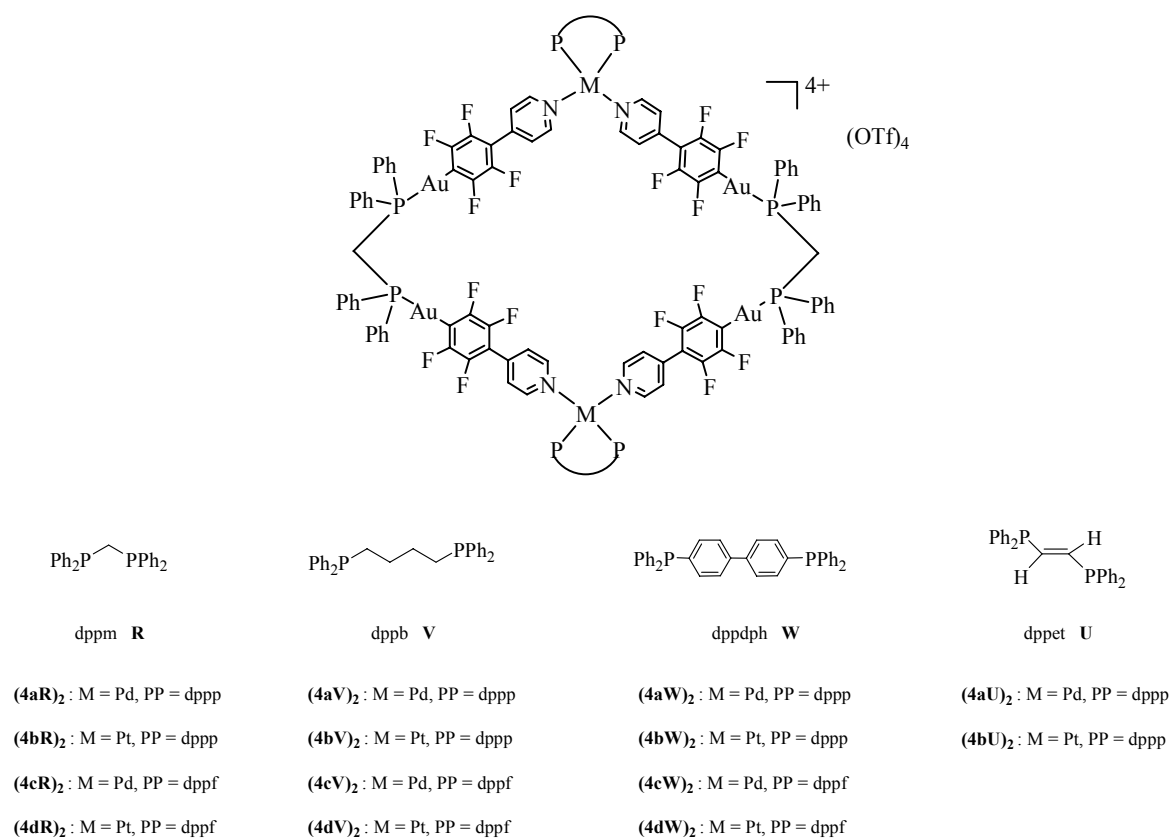


Figura 3.32.- Exemple del primer polígon molecular heterometàl·lic de Au(I).

Així doncs, de forma general, es van fer reaccionar les diferents cantonades (**4a**, **4b**, **4c** i **4d**) (esquema 3.10) en CH₂Cl₂ a temperatura ambient amb els 4 compostos binuclears de Au(I) amb 4-tetrafluorofenilpiridina terminal **R**, **U**, **V** i **W** (esquema 3.11) en proporció molar (1:1).

En tots els casos, a excepció dels compostos derivats de la subunitat [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppet)] (**U**) i les cantonades amb lligand dppf (**4c** i **4d**), es va

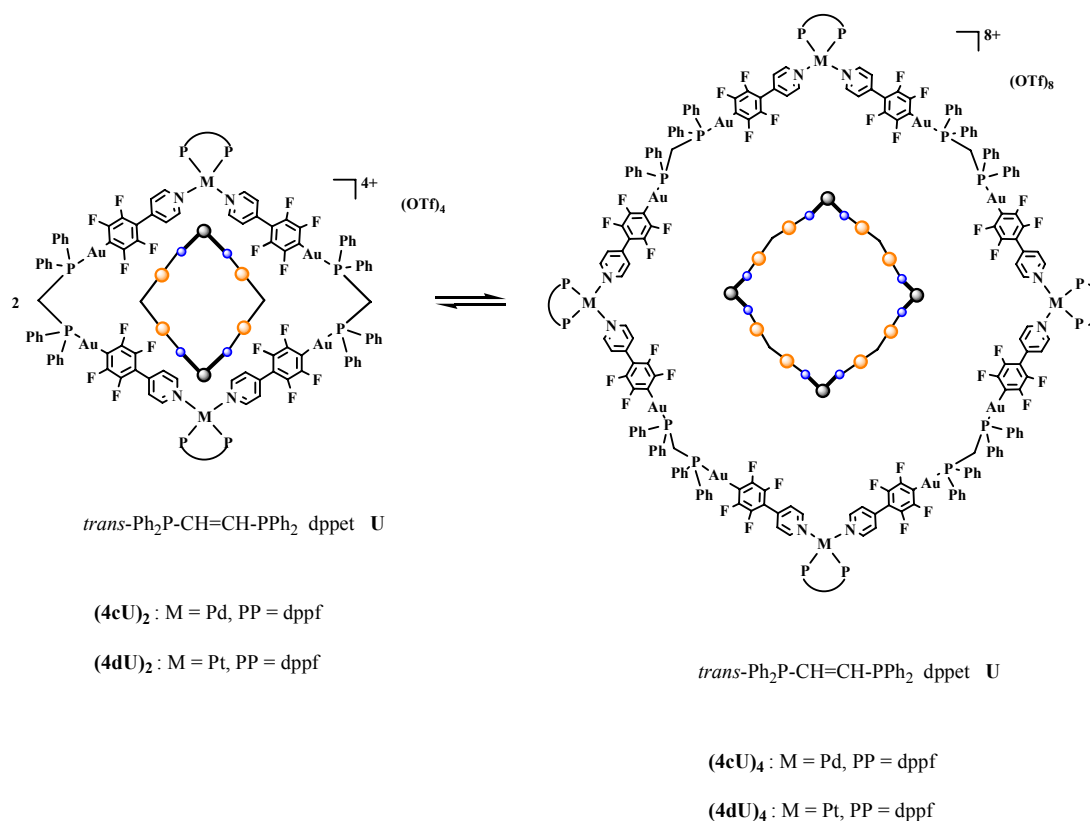
detectar per RMN de ^1H l'existència d'una única espècie (esquema 3.12) que es va assignar al metal·locicle (2 + 2). Aquesta assignació ha estat corroborada per les dades experimentals recollides mitjançant les tècniques de RMN de ^1H , ^{31}P i ^{19}F i principalment per l'espectrometria de masses d'alta resolució ESI. Cal comentar que després de molts intents i malgrat la dificultat que suposa, es van obtenir monocristalls aptes per a la difracció de raigs X per als compostos **(4cV)**₂ i **(4dV)**₂, podent verificar la formació i naturalesa d'aquestes espècies supramoleculares.



Esquema 3.12.

Pel que fa als macrocicles obtinguts a partir de la subunitat $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppet})]$ (**U**) (esquema 3.13) i el complexos derivats de la dppf, el primer que es va observar en dur a

terme els espectres de RMN de ^1H a temperatura ambient va ser la coexistència en solució de dues espècies en equilibri. Emprant les tècniques anteriorment descrites i gràcies a l'estudi teòric realitzat es van assignar a les espècies (2 + 2) i (4 + 4). Malauradament en aquest cas no es van obtenir cristalls aptes per a resoldre'n l'estructura cristal·lina.



Esquema 3.13.

3.3.1.- CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES HETEROMETÀL·LICS MITJANÇANT RMN DE ¹H, ³¹P i ¹⁹F

Els primers assajos d'autoassemblatge es van realitzar amb la subunitat $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (**R**) i la cantonada $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4a**) en CH_2Cl_2 a temperatura ambient. Transcorregudes dues hores, s'enregistrà un espectre de RMN de ³¹P de control i es van observar dos únics senyals amb desplaçaments químics diferents als de les subunitats inicials. Així es va pensar en la formació exclusiva d'una espècie.

Seguidament es va induir la precipitació d'un sòlid i aquest es va caracteritzar per RMN de ¹H, ³¹P i ¹⁹F, verificant amb totes aquestes tècniques la formació d'un sol producte amb un rendiment alt.

Inicialment l'assaig es va fer emprant una cantonada de pal·ladi ja que com s'ha comentat anteriorment, la formació de macrocicles de platí en comparació amb els de pal·ladi és més difícil degut a la menor labilitat de l'enllaç Pt-N envers l'enllaç Pd-N.⁸³

Tot i així, en fer reaccionar la cantonada $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4b**) i l'aresta **R** es va obtenir, en el mateix interval de temps, un espectre de RMN de ³¹P de control amb dos únics senyals clarament diferenciats (figura 3.33) que evidencien la formació del macrocicle (**4bR**)₂.

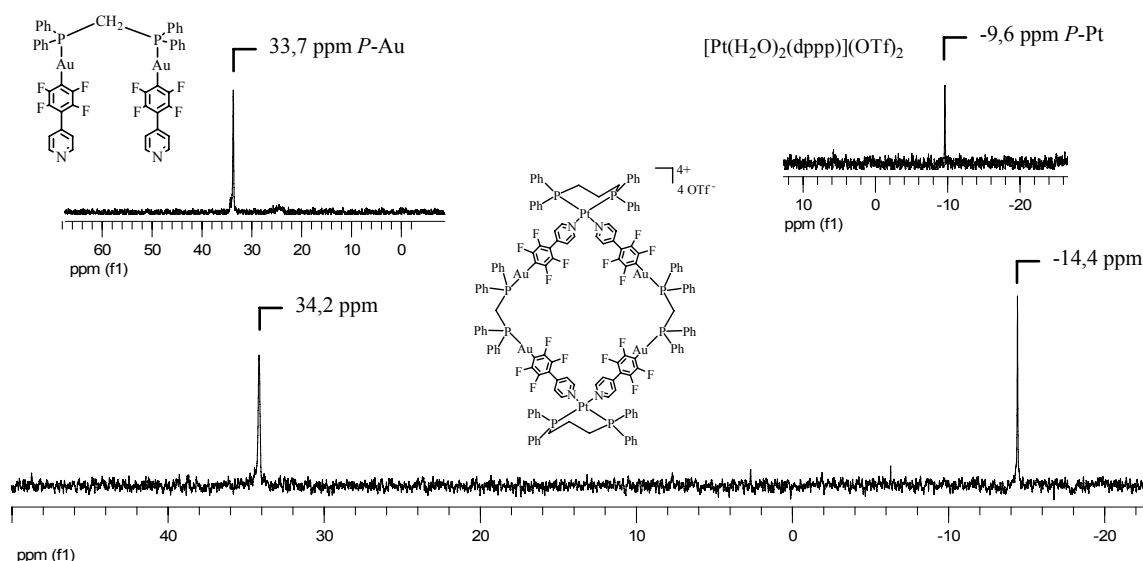


Figura 3.33.- Espectre de RMN de ^{31}P de control de l'espècie $(\mathbf{4bR})_2$ comparat amb el de les subunitats $\mathbf{4b}$ i \mathbf{R} .

De forma general, els desplaçaments químics de RMN de ^{31}P per als àtoms de fòsfor units a Pd o Pt segueixen la mateixa tendència que en altres compostos on es forma un enllaç M-N (M = Pd, Pt), de manera que es desplacen cap a camps més alts respecte al senyal de la cantonada de partida.^{50,68} Els desplaçaments dels senyals de fòsfor de les difosfines enllaçades a àtoms de Au no resulten molt afectats per la formació de l'enllaç M-N, ja que el nou enllaç es troba bastant lluny.

Les reaccions d'autoassemblatge entre l'aresta \mathbf{R} i les cantonades derivades de la dppf ($\mathbf{4c}$ i $\mathbf{4d}$) van donar lloc als compostos $(\mathbf{4cR})_2$ i $(\mathbf{4dR})_2$ anàlegs als de pal·ladi i platí derivats de la dppp que s'acaben de descriure.

Es va repetir sistemàticament la reacció entre les 4 cantonades i les subunitats organometàl·liques de Au(I) $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (\mathbf{V}) i $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppdph})]$ (\mathbf{W}). Tots els productes es van obtenir amb bons rendiments i es van poder aïllar i caracteritzar per RMN de ^1H , ^{31}P i ^{19}F .

En els espectres de RMN de ^1H s'aprecien els pics corresponents als protons α i β dels grups piridina de les subunitats organometàl·liques de Au(I). Els protons α apareixen desplaçats cap a camps més baixos respecte als de les subunitats lliures a causa de la coordinació del nitrogen de la piridina als centres de pal·ladi i platí. A tall d'exemple es mostra la variació del desplaçament dels protons α en formar-se l'espècie $(\mathbf{4bV})_2$ (figura 3.34).

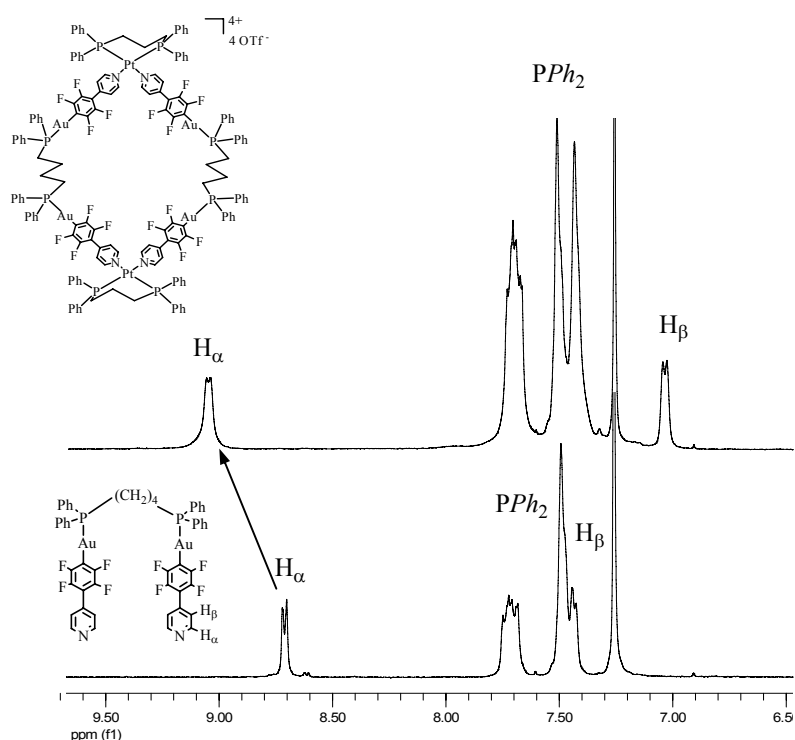


Figura 3.34.- Espectre de RMN de ^1H en CDCl_3 de la zona aromàtica, comparant la subunitat V i el macrocicle $(\mathbf{4bV})_2$.

Pel que fa referència als altres senyals de RMN de ^1H presents als macrocicles, s'observa com a tendència general un desplaçament a camps més baixos en produir-se la reacció d'autoassemblatge entre les diferents cantonades i subunitats de Au(I).

A la figura 3.35 es representa, a tall d'exemple, la variació dels senyals de la dppf en formar-se el macrocicle $(\mathbf{4cW})_2$.

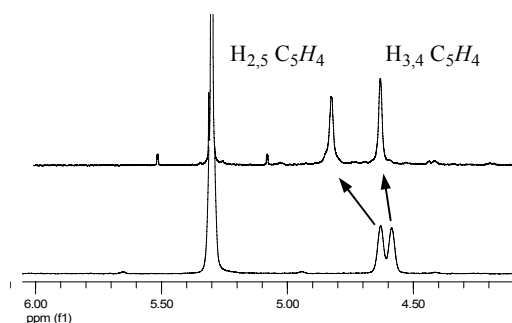


Figura 3.35.- Ampliació de l'espectre de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 , comparant l'aresta **4c** (a baix) i el macrocicle **(4cW)₂** (a dalt).

Els espectres de RMN de ^{31}P dels productes obtinguts concorden amb els de control de la reacció. En la majoria de macrocicles s'ha pogut observar el triplet degut a l'acoblament del fòsfor amb els dos àtoms equivalents de fluor (F_x) (figura 3.36). Cal dir que en algun cas, igual com succeïa amb les subunitats organometàl·liques de Au(I) (capítol 2), s'ha observat un senyal ample.

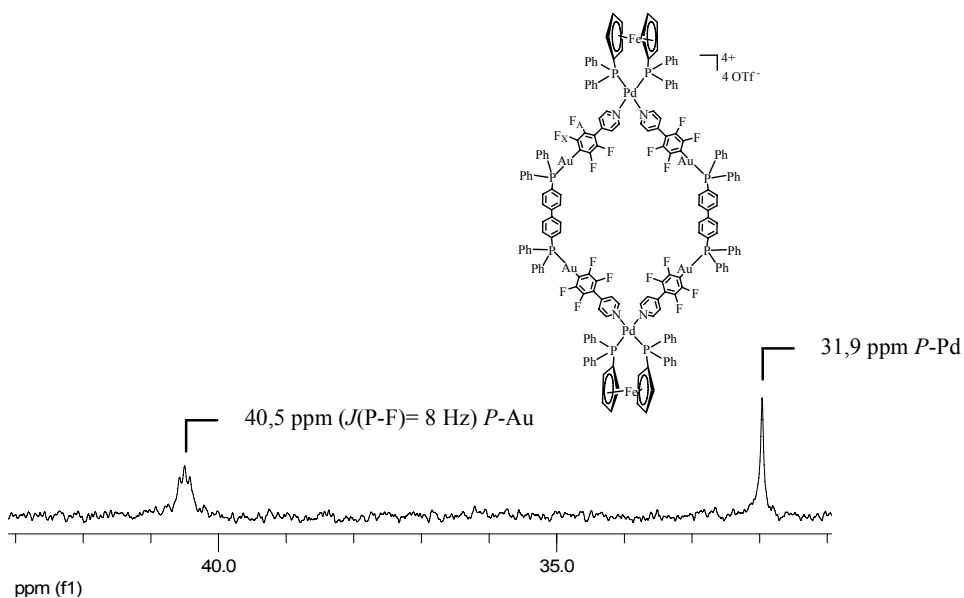


Figura 3.36.- Espectre de RMN de ^{31}P en CD_2Cl_2 del macrocicle **(4cW)₂**.

Altrament, en els macrocicles amb cantonades de platí, s'han observat els senyals de RMN de ^{31}P deguts a l'acoblament dels àtoms de fòsfor equivalents amb el centre metàl·lic (figura 3.37). Aquests senyals tenen una constant d'acoblament d'uns 3000 Hz aproximadament, valors similars als descrits en la bibliografia per a àtoms de fòsfor units a un àtom de platí que té un nitrogen en posició *trans*.^{50,68}

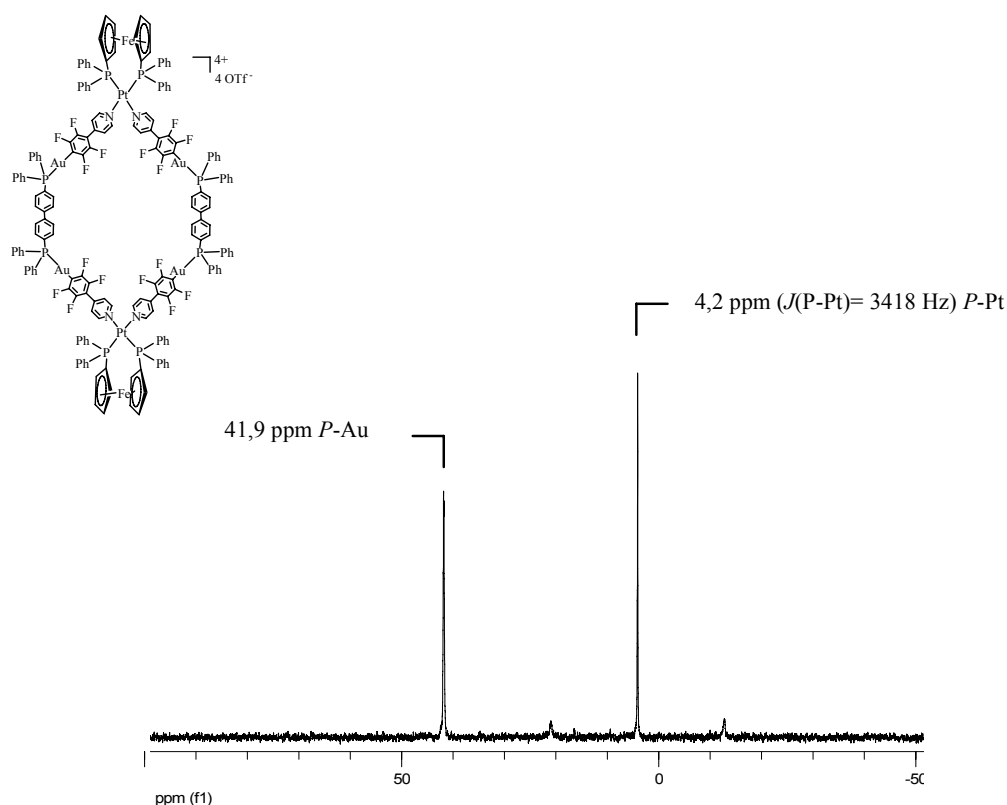


Figura 3.37.- Espectre de RMN de ^{31}P en CD_2Cl_2 del macrocicle **(4dW)₂**.

L'anàlisi de les dades de RMN de ^{19}F dels metal·lomacrocicles heterometàl·lics obtinguts a partir de les arestes **R**, **V** i **W** i la cantonades **(4a, 4b, 4c i 4d)** confirmen la formació d'una única espècie supramolecular.

Els espectres de RMN de ^{19}F mostren dos senyals corresponents als dos tipus de fluors diferents. Els àtoms de fluor més pròxims als àtoms d'or s'assignen com a F_X , mentre que

els més allunyats es representen com a F_A . Si es comparen els espectres de les subunitats lliures i els dels macrocicles s'observa una tendència general en els desplaçaments dels senyals (figura 3.38). Així doncs, el senyal assignat a F_X es desplaça cap a camps més baixos en coordinar-se la piridina terminal de la subunitat al centre metàl·lic de pal·ladi o platí. Pel que fa referència als fluors F_A , aquests no experimenten un canvi de desplaçament significatiu en formar-se l'espècie supramolecular tot i trobar-se més pròxims al nou enllaç metall-nitrogen format.

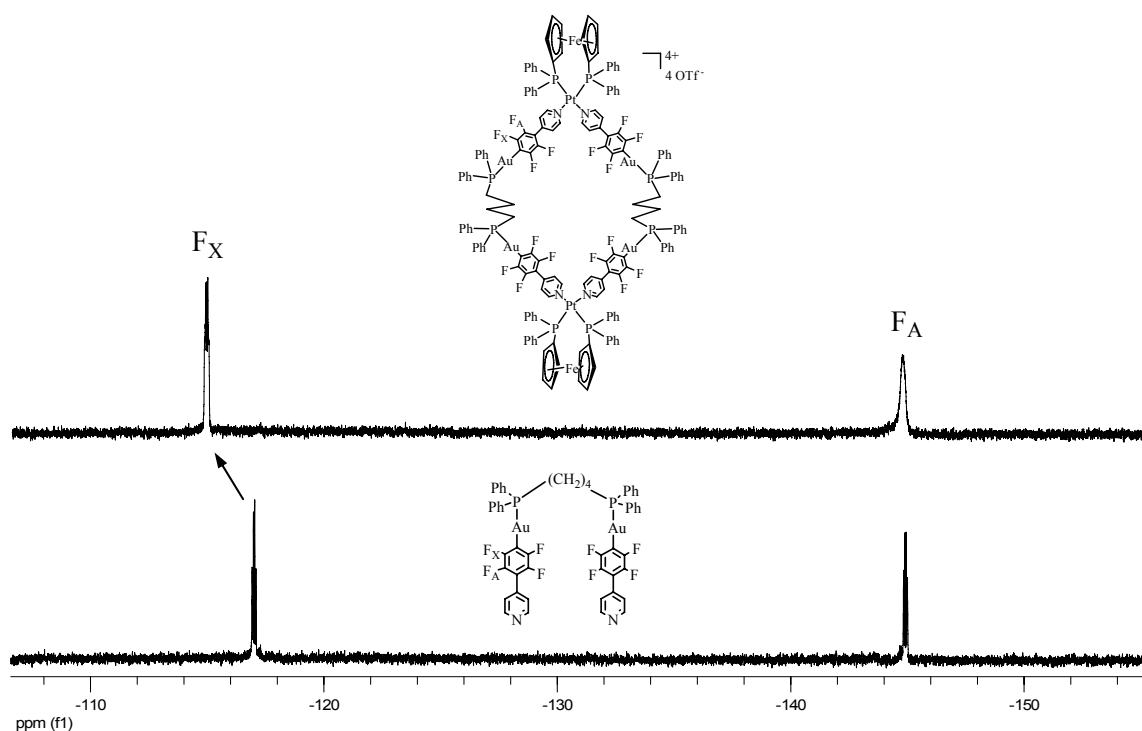


Figura 3.38.- Espectre de RMN de ^{19}F en CDCl_3 de la subunitat **V** (a baix) i del macrocicle $(4\text{dV})_2$ (a dalt).

Les reaccions d'autoassemblatge entre les cantonades (**4a**, **4b**, **4c** i **4d**) i la subunitat $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppet})]$ (**U**) van dur-se a terme en CH_2Cl_2 . Els espectres de RMN de ^{31}P de control (figura 3.39) presentaven dos senyals corresponents als fòsfors del lligand bidentat dels complexos de Pd o Pt i als àtoms de fòsfor de la difosfina **U**, respectivament.

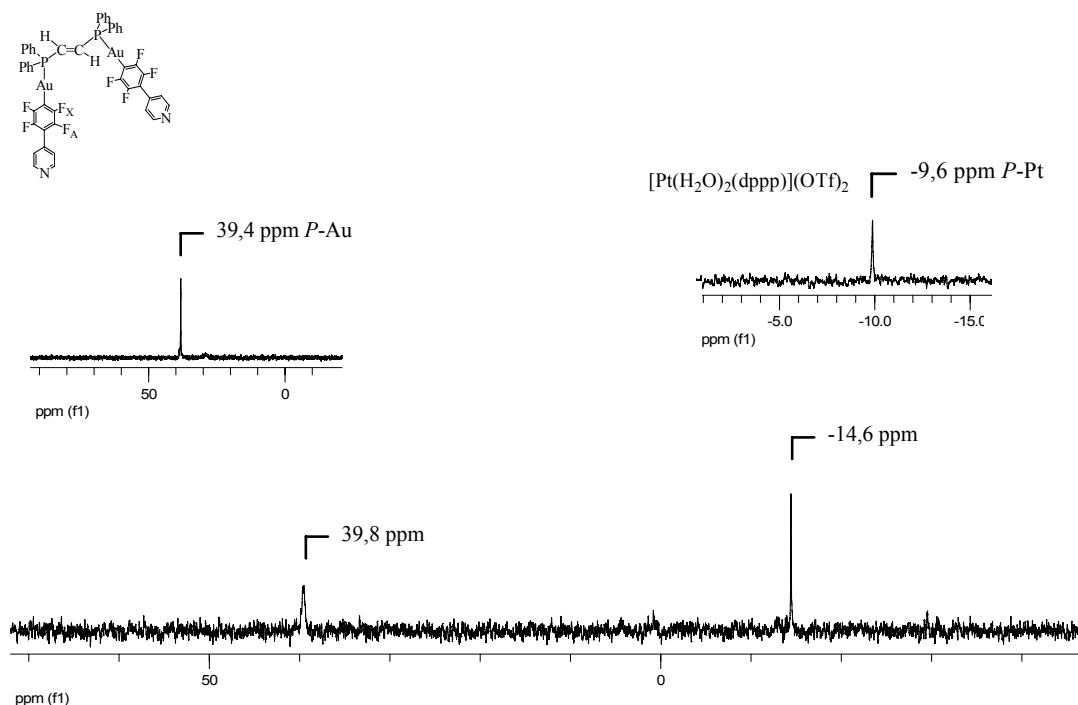


Figura 3.39.- Espectre de RMN de ^{31}P de control de l'espècie $(\mathbf{4bU})_2$ comparat amb el de les subunitats $\mathbf{4b}$ i \mathbf{U} .

Els espectres de RMN de ^1H , ^{31}P i ^{19}F dels sòlids derivats de l'aresta \mathbf{U} i les cantonades $\mathbf{4a}$ i $\mathbf{4b}$ (amb lligand dppp) van desvetllar senyals d'una única espècie que es van assignar al metal·locicle $(2 + 2)$.

Cal destacar que en els espectres de RMN de ^1H i ^{19}F dels productes obtinguts amb les cantonades de Pd i Pt ($\mathbf{4c}$ i $\mathbf{4d}$) amb la disfosfina dppf i la subunitat \mathbf{U} es van observar la presència de dues espècies en equilibri molt simètriques que es van assignar, mitjançant l'espectrometria de masses d'alta resolució, als macrocicles $(2 + 2)$ i $(4 + 4)$ com es comentarà a continuació (esquema 3.13).

En els espectres de RMN de ^1H d'aquests compostos, $((\mathbf{4cU})_2)/(\mathbf{4cU})_4$ i $(\mathbf{4dU})_2)/(\mathbf{4dU})_4$, s'aprecien els senyals corresponents al protons α i β de les piridines, el conjunt de senyals que s'assignen a la difosfina dppet, així com la resta de senyals corresponents als protons de la disfosfina 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè (dppf) de les diferents cantonades

planoquadrades de pal·ladi i platí. Cal dir que no es diferencien els senyals corresponents a cada macrocicle, tot i així en el senyal corresponent als protons H_α s'observa un eixamplament asimètric que fa pensar en la unió de dos senyals, possiblement l'ús d'un aparell de RMN de camp més intens resolndria millor aquest conjunt. El senyal corresponent als protons H_β ja no presenta aquesta característica, tanmateix comparteix el mateix valor de la integral amb el senyal més ample. A tall d'exemple es mostra, en la figura 3.40, la zona aromàtica de l'espectre de RMN de 1H dels macrocicles $((4cU)_2)/(4cU)_4$.

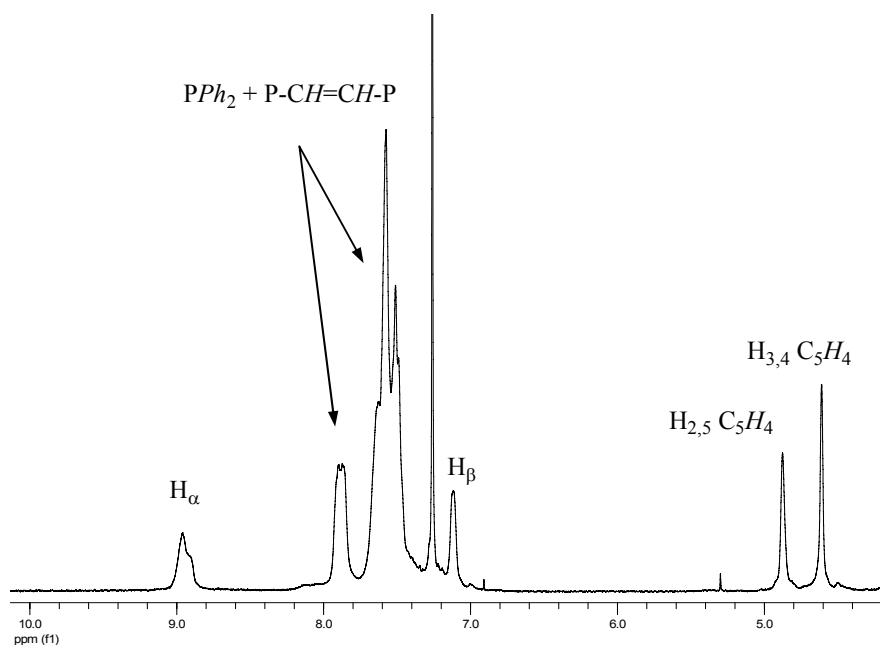


Figura 3.40.- Espectre de RMN de 1H en $CDCl_3$ dels macrocicles $(4cU)_2/(4cU)_4$.

Altrament, en els espectres de RMN de ^{19}F enregistrats sí que es poden observar dos grups diferents de senyals, tot i que molt properes, que s'assignen als dos tipus de fluors presents (F_A i F_X) en cada una de les espècies formades (figura 3.41).

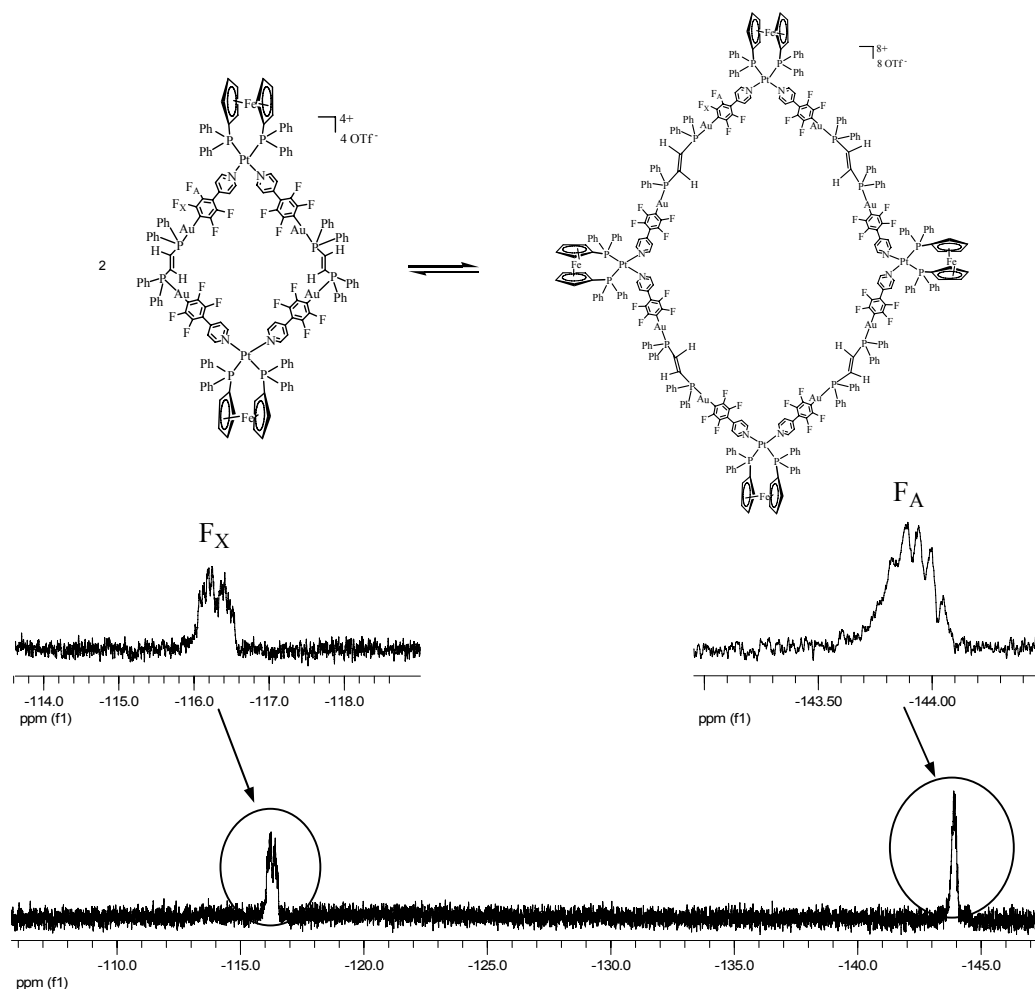


Figura 3.41.- Espectre de RMN de ^{19}F en CDCl_3 dels macrocicles $(\mathbf{4dU})_2/(\mathbf{4dU})_4$.

Malauradament, degut a la poca separació dels senyals tant en l'espectre de RMN de ^1H com de ^{19}F , no s'han pogut realitzar estudis de ressonància magnètica nuclear DOSY amb la finalitat de calcular els corresponents radis hidrodinàmics i correlacionar-los amb la dimensió de les espècies.

Per tal de confirmar la formació de les espècies supramoleculares descrites en aquest apartat i corroborar la hipòtesi d'assignació dels macrocicles $(2 + 2)$ i $(4 + 4)$ en els derivats de l'aresta $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppet})]$ (**U**) i les cantonades **4c** i **4d**, s'han dut a terme

experimentos d'espectrometria de masses ESI-FT-ICR d'alta resolució (anàlegs als de l'apartat 3.2.1.2). També s'ha realitzat un estudi de modelització molecular per tal d'avaluar l'estabilitat relativa de les diferents espècies.

3.3.2.- CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES HETEROMETÀL·LICS MITJANÇANT ESPECTROMETRIA DE MASSES D'ALTA RESOLUCIÓ

L'espectrometria de masses ESI-FT-ICR ha proporcionat, altra vegada, la informació necessària per a poder assignar les espècies supramoleculares obtingudes.

Els macrocicles heterometàl·lics s'han ionitzat en condicions suaus per a ser mesurats en fase gas i així aconseguir una sèrie de senyals corresponents a les espècies presents amb diferents estats de càrrega degut a la pèrdua de 2 o més anions triflat. En tots els casos estudiats els experiments s'han realitzat amb les espècies dissoltes en acetona.

Per als derivats de les subunitats **R** (dppm), **V** (dppb) i **W** (dppdph) ha estat possible obtenir els espectres ESI-MS tant de les espècies de pal·ladi com les de platí. Així en tots els casos s'observen com a pics més intensos els corresponents als senyals del macrocicle doble i triplement carregat ($[(2 + 2)-2(\text{OTf})]^{2+}$ i $[(2 + 2)-3(\text{OTf})]^{3+}$), excepte per als compostos **(4aR)₂**, **(4cR)₂** i **(4aW)₂** on únicament s'observa el de càrrega +2 degut a la pèrdua de dos anions triflat. Així doncs, mitjançant aquesta tècnica s'ha pogut corroborar l'existència de l'espècie supramolecular (2 + 2). A tall d'exemple la figura 3.42 mostra l'espectre de masses del compost **(4bR)₂**.

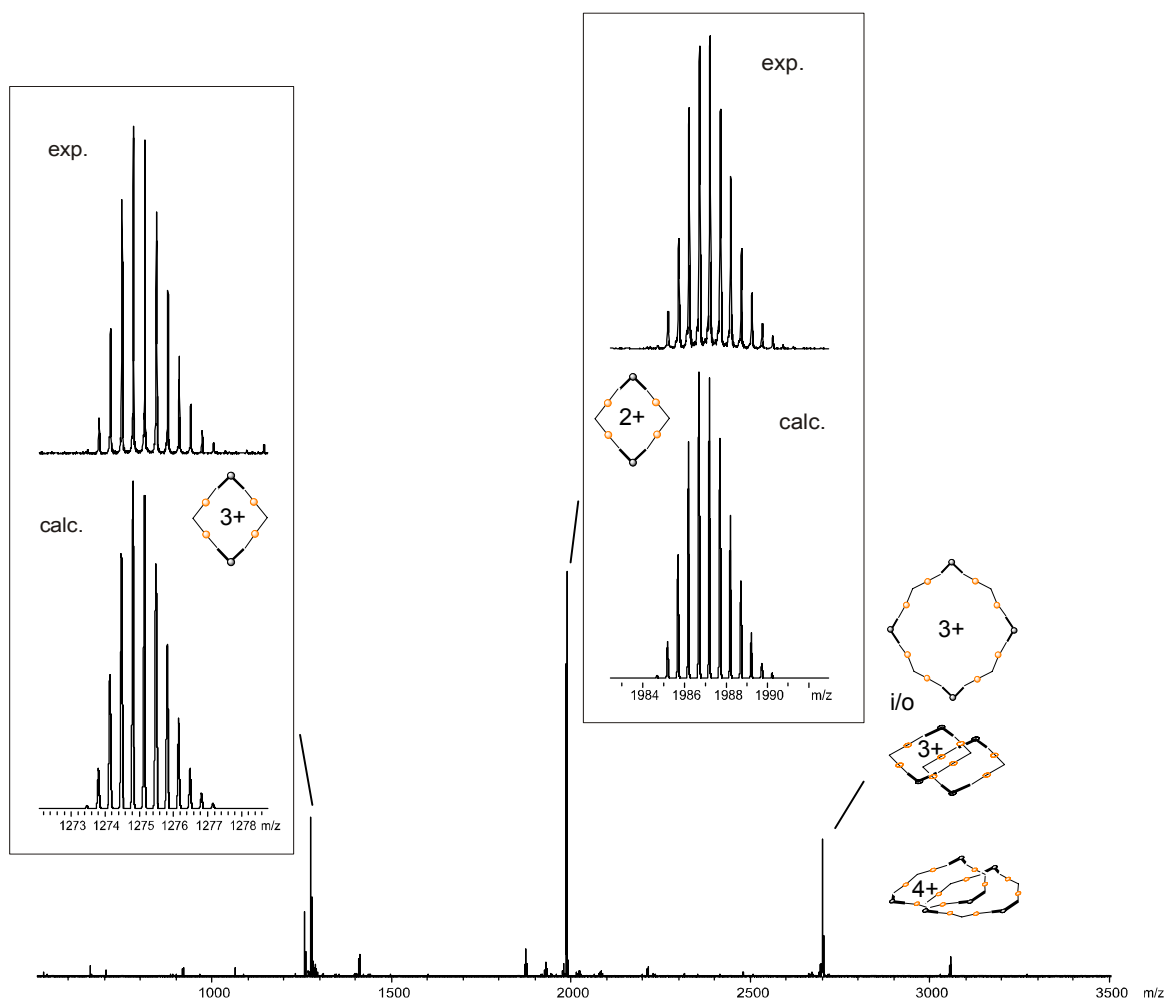


Figura 3.42.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució del compost $(4bR)_2$.

Cal dir que en alguns dels macrocicles moleculars heterometal·lics sintetitzats s'han obtingut espectres de masses d'alta resolució on s'observen els senyals i les corresponents distribucions isotòpiques de les espècies $(2 + 2)$ amb la pèrdua de 2, 3 i 4 anions triflat. A tall d'exemple la figura 3.43 mostra l'espectre ESI(+) d'alta resolució del compost derivat de la subunitat dppb (**V**) amb la cantonada **4b**.

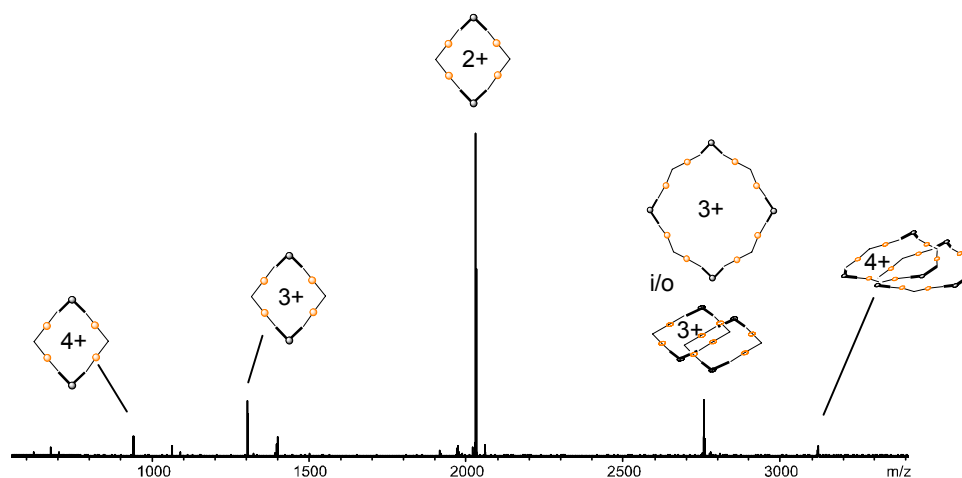


Figura 3.43.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució del compost **(4bV)₂**.

En els espectres de les figures anteriors s'observen altres pics rellevants de més alta nuclearitat. Aquestes espècies són agregacions, que es poden interpretar com a estructures tipus *sandwich* i/o algun altre tipus d'estructura macrocíclica,¹⁰¹ i que es poden deure a la recombinació d'espècies més petites en fase gas.

En altres exemples, com en l'espectre de masses del compost **(4cV)₂**, el pic corresponent a l'espècie $[(2 + 2)-2(\text{OTf})]^{2+}$ està superposat amb el pic del fragment $[\text{M}(\text{dppf}/\text{dppp})(\mathbf{R}/\mathbf{V}/\mathbf{W})(\text{OTf})]^+$ (on $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). En la figura 3.44 s'observa el conjunt de senyals a $m/z = 2082,1$ que correspon a les espècies $[(\mathbf{4cV})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$ i al fragment $[\text{Pd}(\text{dppf})(\mathbf{V})(\text{OTf})]^+$.

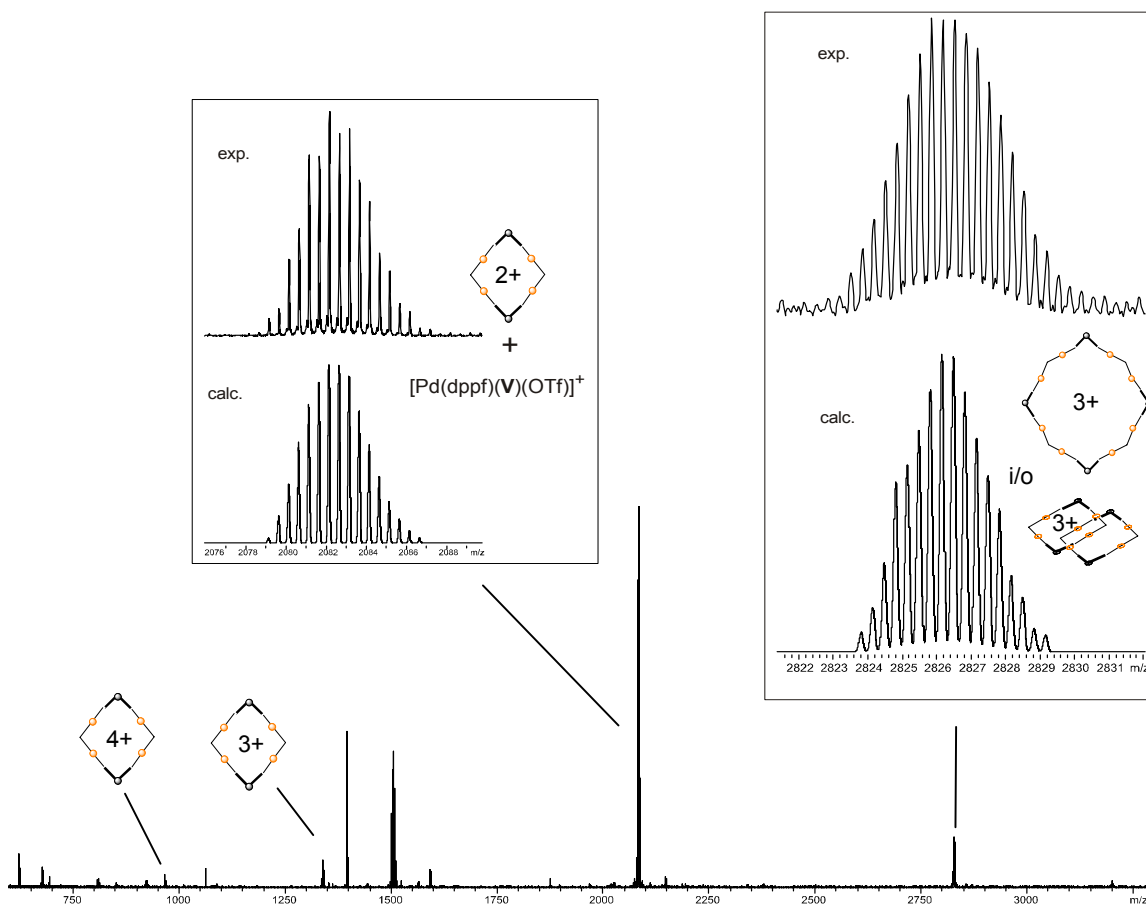


Figura 3.44.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució del compost $(4cV)_2$.

Per als productes derivats de l'aresta organometàl·lica **U** (dppet) dissolts en acetona, el pic més intens correspon, en la majoria de casos, a la superposició de les espècies $[(2 + 2)-2(OTf)]^{2+}$ i $[M(dppf/dppp)(U)(OTf)]^+$ ($M = Pd, Pt$). La figura 3.45 mostra l'espectre de masses de les espècies $(4cU)_2/(4cU)_4$.

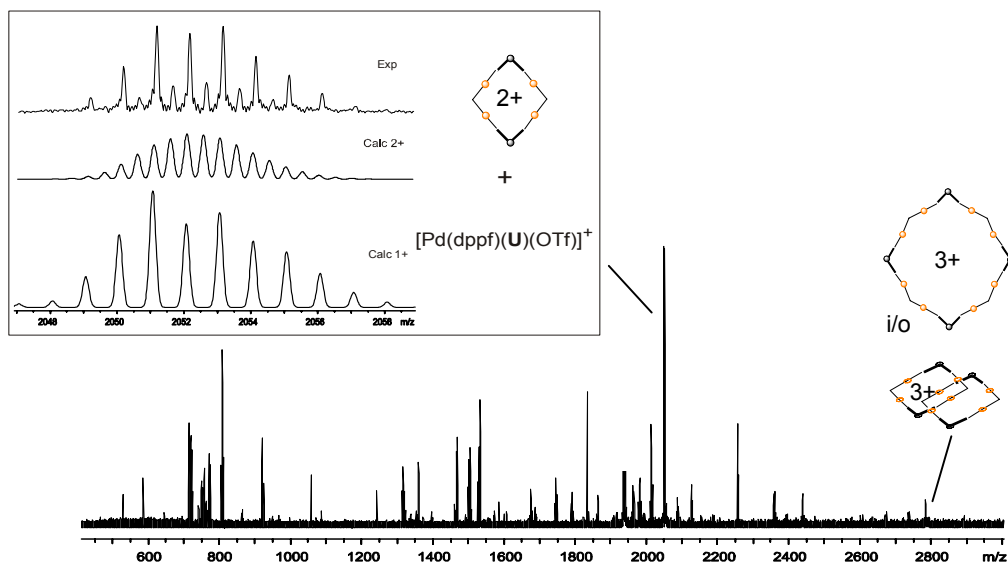


Figura 3.45.- Espectre de masses ESI(+)-d'alta resolució de l'equilibri $(4cU)_2/(4cU)_4$

Així doncs, es pot pensar que els fragments de més alta nuclearitat (agregats) són deguts a l'espècie $(4 + 4)$ que es troba en equilibri amb el macrocicle $(2 + 2)$ (esquema 3.13). Tot i així la presència dels mateixos fragments en els espectres de masses d'alta resolució dels derivats de les arestes organometàl·liques **R**, **V** i **W**, i **U** ($(4aU)_2$ i $(4bU)_2$) on clarament la caracterització per RMN multinuclear (1H , ^{31}P i ^{19}F) indica l'existència d'una única espècie, fa pensar que en aquests últims casos és la pròpia tècnica d'espectrometria de masses la responsable de la formació d'aquestes espècies.

Aquest estudi ha permès comprovar l'existència dels macrocicles $(2 + 2)$ en diferents estats de càrrega, i en alguns casos la de l'espècie $(4 + 4)$. Tanmateix, la formació d'aquests agregats $(4 + 4)$ en fase gas, en pràcticament tots els derivats, ens proporciona una idea de la certa estabilitat que posseeixen aquestes estructures més complexes¹⁰² i permet reafirmar com a hipòtesi vàlida l'assignació de l'equilibri entre les espècies $(2 + 2)$ i $(4 + 4)$ per als derivats de la dppet (**U**) amb les cantonades de Pd i Pt dppf.

Tot i així, amb la intenció de corroborar que l'altra espècie en equilibri dinàmic en solució dels derivats de l'aresta **U** ($(4cU)_2$ i $(4dU)_2$) és el macrocicle $(4 + 4)$, es van realitzar

estudis teòrics per a conèixer l'estabilitat termodinàmica de les geometries cícliques (2 + 2) i (4 + 4). Per a realitzar aquests estudis es va prendre com a base les subunitats cantonada **4b** i les subunitats arestes **V** (dppb) i **U** (dppet).

Aquests càlculs han estat realitzats pel Dr. Eliseo Ruiz, membre del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona i es comentaran en l'apartat 3.3.4.

3.3.3.- ESTUDI DE LES ESTRUCTURES CRISTAL·LINES DELS METAL·LOMACROCICLES HETEROMETÀL·LICS

Tal com s'ha comentat anteriorment en aquest capítol, es varen obtenir, per a dos dels macrocicles sintetitzats, cristalls útils per a resoldre'n l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X.

Així doncs, mitjançant difusió lenta de diisopropilèter en una solució en CH₂Cl₂ dels corresponents productes, es van obtenir monocristalls violetes i grocs dels macrocicles moleculars heterometàl·lics (**4cV**)₂ i (**4dV**)₂ respectivament. Destacar que és la primera vegada que es resol l'estructura cristal·lina d'un macrocicle heterometàl·lic de Au(I).

Cal afegir que degut a la baixa qualitat dels cristalls els índexs R de les estructures són bastant elevats, la qual cosa no ha permès refinar correctament tots els anions ni algunes molècules de dissolvent.

Per al compost (**4cV**)₂, els paràmetres de cel·la són: a = 18,469(3) Å, b = 20,767(5) Å, c = 27,836(6) Å, α = 72,490(7)°, β = 77,266(7)°, γ = 65,159(7)° i V = 9184,9(30) Å³. El grup espacial és P-1, triclínic.

El cos central del macrocicle (figura 3.46) està format per dos centres de Pd que es troben en un entorn planoquadrat units per dos subunitats NC₃H₄C₆F₄Au–dppb–AuC₆F₄C₅H₄N on l'entorn dels dos àtoms de Au és lineal. La disposició plegada que presenta l'estructura origina un espai interior bastant petit.

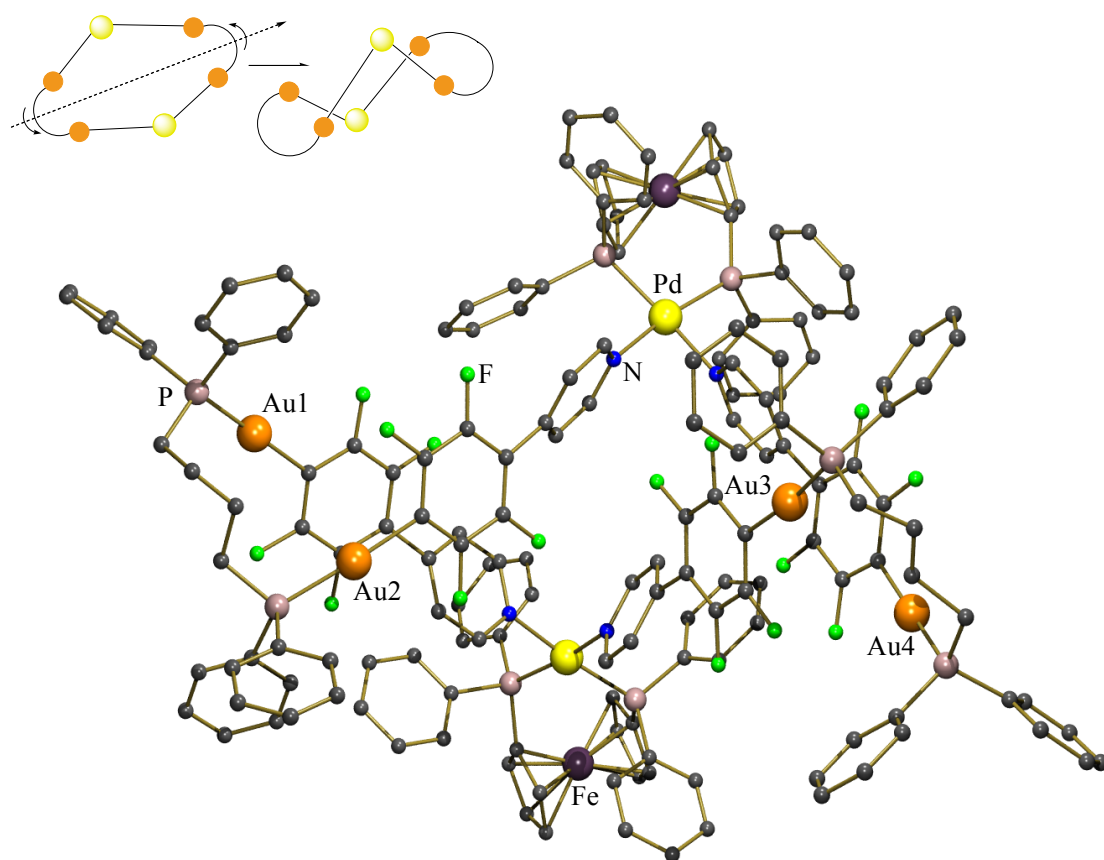


Figura 3.46.- Estructura cristal·lina de la part catiònica del compost **(4cV)₂**.

Les dues distàncies Au...Au que s'observen (Au1...Au2 de 4,222(2) Å i Au3...Au4 de 4,273(4) Å) són massa grans per a considerar l'existència de contactes intramoleculars entre els àtoms d'or.¹⁰³

L'entorn de coordinació del pal·ladi és planoquadrat, tot i que distorsionat, ja que els angles N-Pd-N són de 84,2(7)° i 82,8(7)°. Els angles P-Pd-P que formen els Pd i els dos P de les difosfines són de 99,5(4)° i de 99,3(4)°, valors lleugerament superiors als teòrics.

Els àtoms d'or mostren una coordinació lineal on els angles C-Au-P són (175,9(7)° en el Au1, 177,1(6)° en el Au2, 173,5(7)° en el Au3 i 174,5(8)° en el Au4), valors pròxims al descrit per al compost anàleg sintetitzat en el nostre grup de treball [AuC₆F₄C₅H₄N(PPh₃)], on l'angle C-Au-P és de 174,71(12)°. En la bibliografia es descriuen compostos amb

fragments (-P-Au-C₆F₅) en la seva estructura que presenten valors molt similars als que s'han comentat anteriorment. A tall d'exemple es troben els compostos [Au₂Sn(C₆F₅)₂^tBu₂(SC₆H₄PPh₂)₂] (177,5(3) i 179,0(3)^o),¹⁰⁴ [AuC₆F₅(1-difenilfosfino-1'-(fenilselenil)ferrocè)] (177,13(17)^o),¹⁰⁵ [MeC₆H₃(NHPPPh₂AuC₆F₅)₂] (177,1(3)^o)¹⁰⁶ i [Au₂(C₆F₅)₂(μ₂-dppa)] (175,8(2)^o).¹⁰⁷

En la figura 3.46, s'observa com els anells piridina i els anells fluorats no es troben en el mateix pla, sent l'angle entre els dos plans de 40,8(10)^o per als anells pròxims al Au1, 45,1(9)^o per als propers al Au2, 41,4(10)^o als de Au3 i 34,7(11)^o als del Au4. Aquests valors són inferiors al trobat en el compost comentat anteriorment, [AuC₆F₄C₅H₄N(PPh₃)], on l'angle entre els dos plans estudiats és de 50,9(3)^o.

Les distàncies Pd-N i Pd-P estan compreses entre 2,05 i 2,12 Å i 2,27 i 2,34 Å respectivament. Les distàncies Au-P es troben dins l'interval comprès entre 2,24 i 2,31 Å, i són similars a les descrites per a altres compostos amb enllaços Au-P on el fòsfor forma part de la difosfina dppb.¹⁰⁸⁻¹¹³ Les distàncies Au-C (de 2,09 a 2,11 Å) presenten valors molts pròxims als obtinguts en altres complexos organometàl·lics de Au(I) on el carboni forma part d'un anell pentafluorofenil.^{114,115}

Els angles de torsió tenen valors de 46,9(3)^o per a Au2-P-P-Au1 i de 36,7(4)^o per a Au4-P-P-Au3, similars al valor trobat en la bibliografia per a un compost organometàl·lic de Au(I) (49,7^o)¹¹⁶ on la difosfina pont dppb no presenta una disposició *anti*.

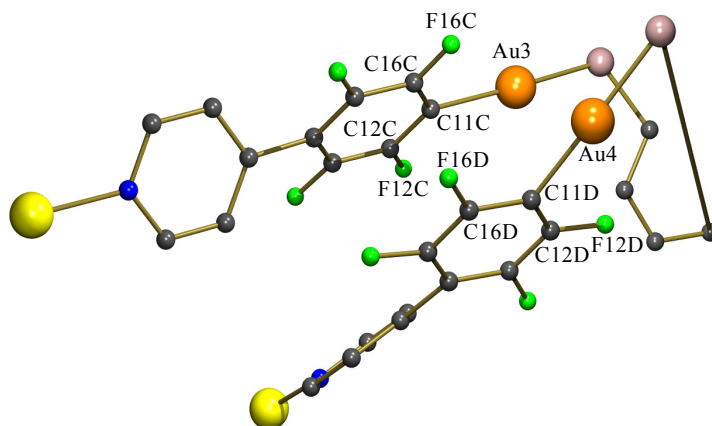


Figura 3.47.- Esquema d'un fragment del compost **(4cV)₂**.

Pel que fa referència a les distàncies Au-F estan totes entre 3,17 i 3,30 Å, i són lleugerament inferiors a la suma dels radis de Van der Waals del Au i del F (3,30 Å).¹¹⁷

Probablement l'establiment d'una interacció dèbil entre Au4-F12D (3,17(2) Å) implica que l'angle Au4-C11D-C12D sigui de 114,3(19)°, més petit que l'anàleg Au4-C11D-C16D (124,1(18)°) on la distància Au4-F16D és de 3,27(3) Å (figura 3.47). Aquest efecte s'observa només als voltants dels centres de Au3 i de Au4, mentre que els dos angles Au-C-C dels altres dos Au del macrocicle són molt similars.

Per al compost **(4dV)₂**, figura 3.48, els paràmetres de cel·la són: $a = 18,36(5)$ Å, $b = 21,63(8)$ Å, $c = 28,20(3)$ Å, $\alpha = 74,65(10)^\circ$, $\beta = 77,19(10)^\circ$, $\gamma = 66,44(14)^\circ$ i $V = 9813,7(5)$ Å³. El grup espacial és P-1, triclínic.

Pt1–N3	2,06(3)	Au1–P3	2,268(15)
Pt1–N4	2,19(3)	Au2–P6	2,325(13)
Pt2–N1	2,20(3)	Au3–P5	2,306(13)
Pt2–N2	2,11(3)	Au4–P4	2,353(15)
Pt2–P1	2,274(13)	Au1–C56	2,06(3)
Pt2–P2	2,329(12)	Au2–C48	2,21(4)
Pt1–P7	2,321(13)	Au3–C41	2,08(3)
Pt1–P8	2,339(13)	Au4–C65	2,21(4)

Taula 3.4.- Principals distàncies d'enllaç (Å) del compost **(4dV)₂**.

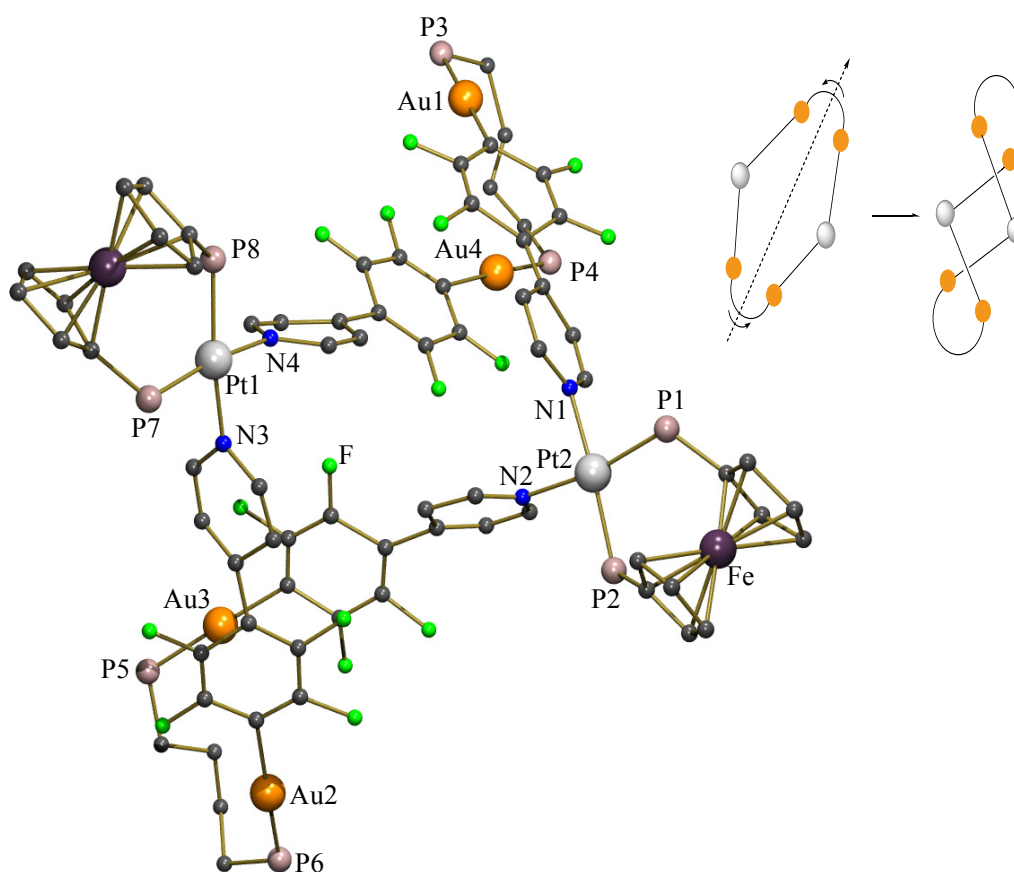


Figura 3.48.- Estructura cristal·lina de la part catiònica del compost **(4dV)₂** (es representa l'estructura sense els grups fenil).

L'estructura del compost (**4dV**)₂ presenta una disposició anàloga a la del compost (**4dV**)₂ que s'acaba de descriure. S'observa com el macrocicle es plega adoptant una disposició similar a una espiral i originant una cavitat interior molt petita.

En l'estructura s'observen les distàncies Au1...Au4 de 4,369(16) Å i Au2...Au3 de 4,434(17) Å. Aquests valors són lleugerament superiors als observats en el compost anàleg amb pal·ladi.

El platí es troba en un entorn planoquadrat distorsionat amb angles N-Pt-N de 80,7(9)° i 82,9(10)°. Els angles P-Pt-P són de 99,2(4)° i de 100,7(4)° anàlegs als valors del compost amb pal·ladi.

Els centres metàl·lics de Au(I) es troben en un entorn lineal, amb angles C-Au-P de 175,8(9)° per al Au1, 173,1(11)° per al Au2, 178,5(9)° per al Au3 i 176,8(10)° per al Au4.

Pel que fa als valors dels angles entre els dos plans formats pels anells piridina i tetrafluorobenzè, presenten valors molts similars als del macrocicle de Pd. Els angles són de 32,2(15)° entre els anells més pròxims a Au1, de 40,5(17)° per al Au2, de 47,0(15)° per al Au3 i de 40,4(17)° per al Au4.

Els angles de torsió tenen valors de 47,9(4)° per Au3-P-P-Au2 i de 37,8(3)° per Au4-P-P-Au1. Pel que fa als valors de les distàncies Au-P i Au-C són del mateix ordre que per al compost (**4cV**)₂ i es resumeixen en la taula 3.4, juntament amb les distàncies Pt-N i Pt-P.

Les distàncies Au-F tenen valors compresos entre 3,20 i 3,34 Å. De la mateixa manera que succeïa en l'estructura del macrocicle amb cantonades de pal·ladi, s'observen distàncies Au-F més curtes en un dels fluors F_x de l'anell unit als àtoms de Au (Au2-F4, Au3-F9 i Au4-F13) respecte les distàncies Au2-F3, Au3-F6 i Au4-F12 (taula 3.5).

Tanmateix en aquest cas no s'aprecia una tendència general en els valors dels angles Au-C-C (Au2-C48-C45, Au3-C41-C42 i Au4-C65-C66). No disminueixen en tots els casos com succeïa en el compost (**4cV**)₂, degut probablement al fet que les distàncies Au-F són més llargues i per tant no s'observen contactes com en l'estructura cristal·lina anterior (figura 3.49).

Au2-F4	3,22(2)	Au2-C48-C45	116(3)
Au2-F3	3,31(3)	Au2-C48-C46	124(3)
Au3-F9	3,23(2)	Au3-C41-C42	125(2)
Au3-F6	3,34(3)	Au3-C41-C40	117,3(18)
Au4-F13	3,20(3)	Au4-C65-C67	123(3)
Au4-F12	3,34(3)	Au4-C65-C66	109(3)
Au1-F14	3,26(3)	Au1-C56-C57	127,3(3)
Au1-F17	3,28(3)	Au1-C56-C60	116,2(3)

Taula 3.5.- Principals distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) del compost (4dV)₂.

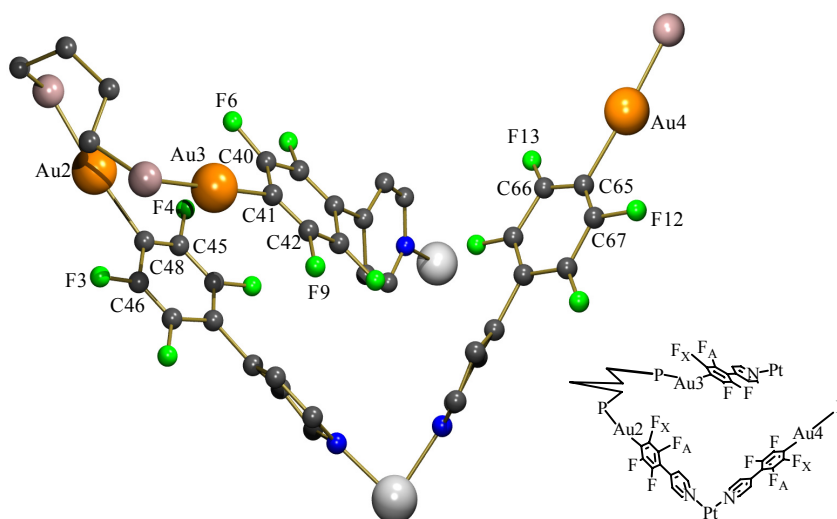


Figura 3.49.- Esquema d'un fragment del compost (4dV)₂.

Cal destacar l'existència d'interaccions π - π *stacking* entre anells tetrafluorobenzè units a diferents àtoms d'or en les dues estructures cristal·lines obtingudes. Tot i que el terme d'interaccions π - π no està ben definit, s'estableix que la distància per considerar l'existència d'interaccions π - π *stacking* entre anells aromàtics que descriuen 2 plans paral·lels està compresa entre els 3,3-3,8 Å aproximadament.^{118,119} Les distàncies intramoleculars entre els centroïdes dels anells fluorats més pròxims són de 3,61 i 3,84 Å

per al macrocicle **(4cV)₂** (figura 3.46) i de 3,66 i 3,91 Å per a l'anàleg de platí **(4dV)₂** (figura 3.48). En la bibliografia es troben una vintena d'exemples on s'estableixen interaccions π - π *stacking* entre anells fluorats aromàtics units a àtoms d'or. En tots els casos l'anell aromàtic és el pentafluorofenil. Les distàncies que s'observen en els treballs publicats es troben en l'interval comprès entre 3,45¹²⁰ i 3,78 Å.¹²¹

Així doncs, l'establiment d'interaccions π - π *stacking* entre anells fluorats podria ser una de les causes del plegament observat en aquests metal·lomacrocicles heterometàl·lics en estat sòlid. Malauradament, no s'ha pogut comprovar la presència d'aquests contactes en solució degut a l'equivalència dels senyals de RMN de ¹⁹F dels fragments aromàtics que interaccionen.

La figura 3.50 mostra la representació 3D del macrocicle heterometàl·lic amb platí **(4dV)₂** on es pot veure que la cavitat interior es quasi inexistent.

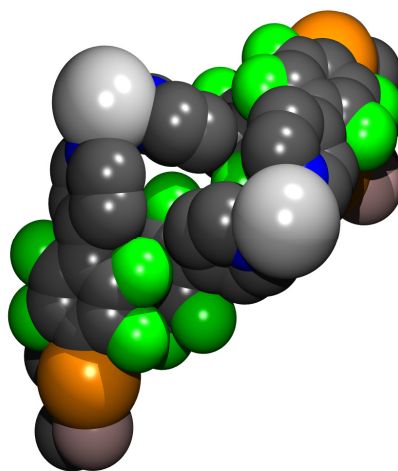


Figura 3.50.- Estructura cristal·lina de la part catiònica del compost **(4dV)₂** (es representa l'estructura sense el grups fenil). Representació de l'espai buit dintre la cavitat.

3.3.4.- ESTUDI DE MODELITZACIÓ MOLECULAR

Els càlculs teòrics foren realitzats mitjançant el programa CERIUS2 (*Force field (UFF)*). L'objectiu era estudiar i optimitzar les geometries (2 + 2) i (4 + 4) derivades de les subunitats organometàl·liques de Au(I) **V** (dppb) i **U** (dppet). Primer es va estudiar l'estabilitat relativa de la disposició plegada respecte la disposició oberta i seguidament es va determinar l'estabilitat relativa dels metal·lomacrocicles (2 + 2) davant els (4 + 4).

La cantonada utilitzada per a construir i seguidament optimitzar aquestes estructures va ser la **4b** (platí dppp).

La taula 3.6 mostra les energies relatives de les geometries optimitzades (2 + 2) i (4 + 4) per als 4 macrocicles estudiats ((**4bV**)₂, (**4bU**)₂, (**4bV**)₄ i (**4bU**)₄).

Compost	Energia relativa forma oberta (Kcal/mol)	Energia relativa forma plegada (Kcal/mol)
(4bV) ₂	540,02	388,84
(4bV) ₄	1089,35	898,46
(4bU) ₂	463,49	403,93
(4bU) ₄	950,03	871,09

Taula 3.6.- Energies relatives calculades per als diferents macrocicles en funció de la disposició.

Analitzant les dades s'observa, per ambdós casos, com la disposició plegada per al macrocicle (2 + 2) és molt més estable en valor relatiu que la forma oberta. Aquest fet concorda amb les dades cristal·logràfiques obtingudes, on en les dues estructures cristal·lines resoltes s'obté el macrocicle (2 + 2) amb una disposició plegada.

En la figura 3.51 es mostren les estructures optimitzades oberta i plegada per al metal·lomacrocicle (**4bV**)₂. Es comprova com la disposició plegada és 151,18 Kcal/mol

més estable que la forma oberta (per al macrocicle anàleg derivat de la subunitat de Au(I) U (dppet) **(4bU)**₂, aquesta diferència és de 59,56 Kcal/mol).

Com ja s'ha comentat en l'apartat anterior, l'existència d'interaccions dèbils entre anells aromàtics del tipus π - π *stacking* podria afavorir el plegament del macrocicle i estabilitzar la disposició plegada de la supramolècula enfront de la disposició oberta.

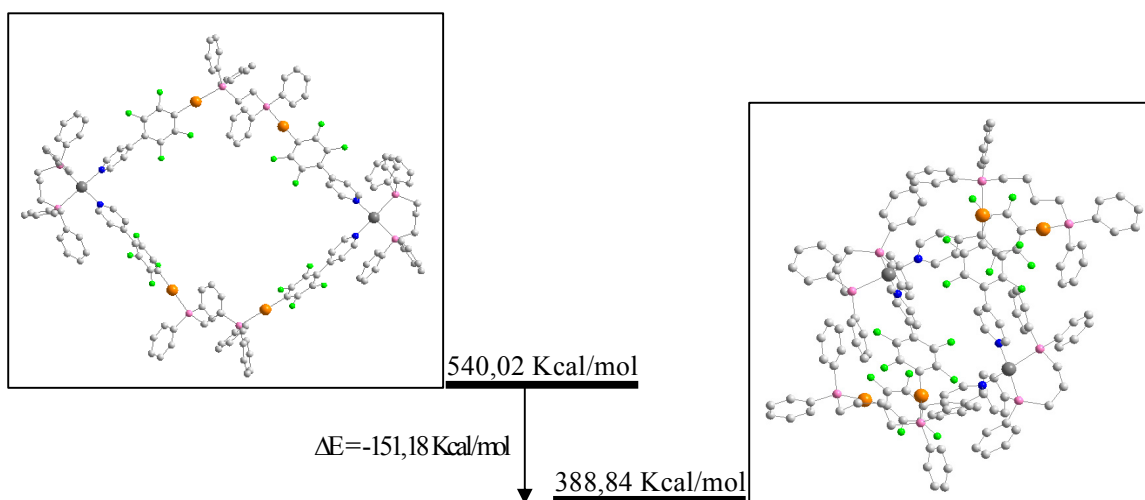


Figura 3.51.- Energies de les estructures optimitzades del compost **(4bV)**₂ (disposició oberta a l'esquerra i plegada a la dreta).

De la mateixa manera, els valors de les energies relatives ens confirmen que la forma plegada del macrocicle amb 4 unitats cantonada i 4 unitats aresta es més estable que la forma oberta.

Si es comparen les energies relatives dels macrocicles (2 + 2) i (4 + 4) dels derivats de l'aresta amb la disfosfina dppb (**V**) i dels derivats de l'aresta dppet (**U**), es comprova que la diferència d'energies entre les espècies plegades (2 + 2) i (4 + 4) és més petita en el cas dels metal·lomacrocicles sintetitzats a partir de l'aresta fluorada [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ ₂-dppet)] (**U**) (figura 3.52). És a dir, tot i que és més estable tenir dues unitats (2 + 2) per separat que no l'espècie (4 + 4) en tots els casos (ex: 2**(4bV)**₂ = (388,84 x 2) = 777,68 Kcal/mol < 898,46 Kcal/mol **(4bV)**₄), s'observa que per al cas de les espècies **(4bU)**₂ i **(4bU)**₄ aquesta

diferència és molt més petita (ex: $2(\mathbf{4bU})_2 = (403,93 \times 2) = 807,86 \text{ Kcal/mol} < 871,09 \text{ Kcal/mol } (\mathbf{4bU})_4$).

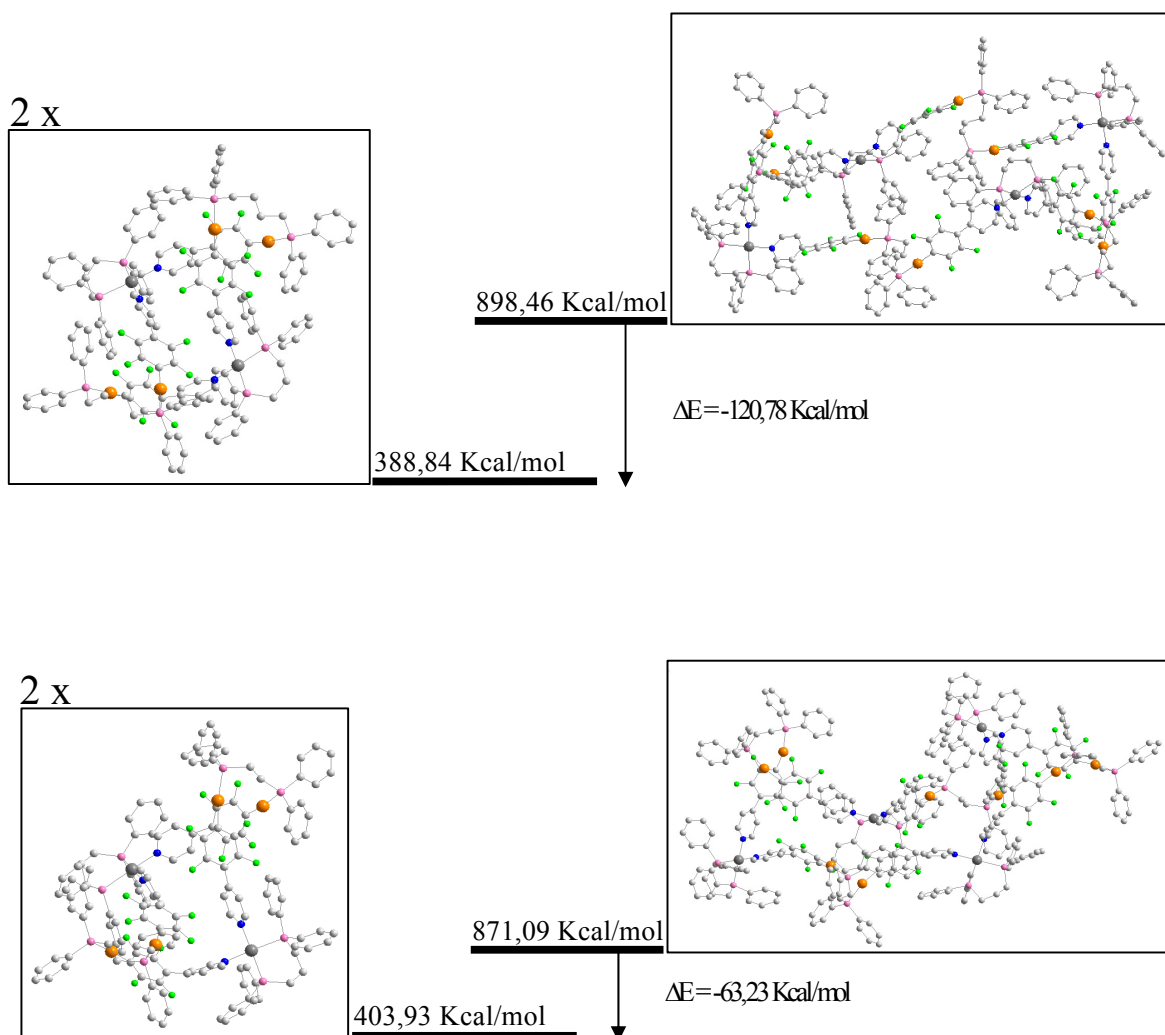


Figura 3.52.- Energies de les estructures optimitzades plegades (2 + 2) i (4 + 4) del compost **(4bV)₂/(4bV)₄** (a dalt) i **(4bU)₂/(4bU)₄** (a baix).

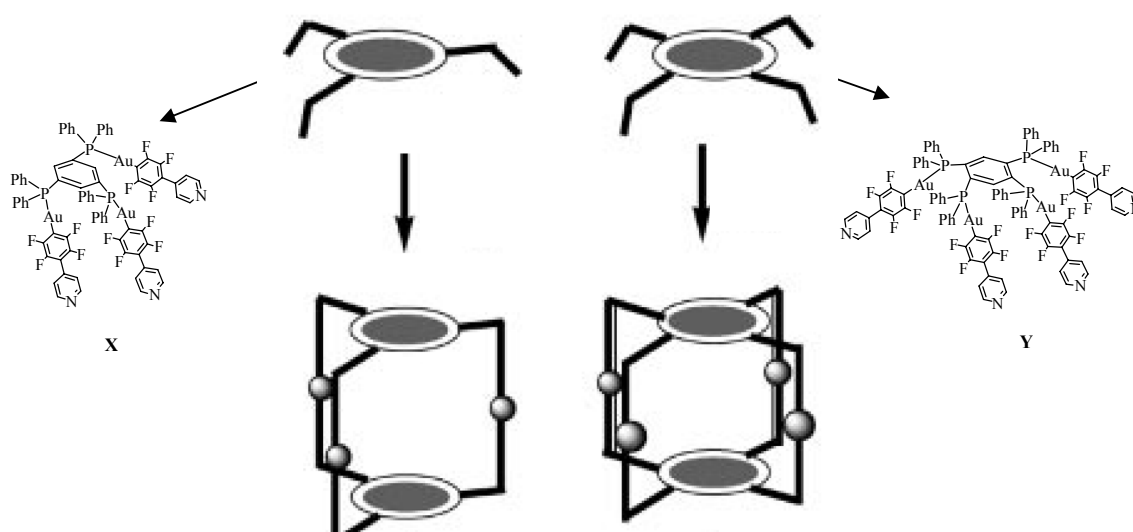
Aquest fet demostra, teòricament, que la diferència d'energies entre **(4bU)₂** i **(4bU)₄** en disposició plegada és més petita que la diferència entre **(4bV)₂** i **(4bV)₄**. Per tant, "a priori"

seria més raonable pensar en un equilibri entre els macrocicles (2 + 2) i (4 + 4) en els derivats de la dppet (U) que per als derivats de la dppb (V).

Cal comentar, que tot i els inconvenients que ocasionava la introducció del grup ferrocè a l'hora de realitzar els càlculs teòrics, es van realitzar càlculs anàlegs als anteriors per a les diferents geometries derivades de la subunitat organometàlica de Au(I) U (dppet) i la cantonada **4d** (platí dppf). Els resultants no foren conclents demostrant la complexitat d'aquests sistemes i la necessitat d'ampliar els estudis teòrics en un futur.

3.4.- POLÍEDRES MOLECULARS HETEROMETÀL·LICS

Tal com ja s'ha explicat, la síntesi de tri i tetrafosfines tenia com a finalitat l'obtenció d'estructures 3D. Els intents d'aconseguir políedres moleculars heterometal·liques utilitzant les subunitats organometal·liques fluorades ($[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (X) i $[\text{Au}_4(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_4(\mu_4\text{-tetraphosph})]$ (Y)) i compostos planoquadrats de pal·ladi i platí no varen ser satisfactoris. Tanmateix, es van realitzar proves per a intentar sintetitzar caixes heterometal·liques (esquema 3.14) mitjançant centres metal·liques de plata (AgOTf) i ruteni ($[\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})_2]$), però en cap cas es va aconseguir caracteritzar el sòlids formats. No obstant, creiem que cal seguir treballant mitjançant la utilització de diferents complexos metal·liques per a intentar aconseguir espècies supramoleculares amb una dimensionalitat superior als metal·lomacrocles heterometal·liques descrits en aquest capítol.



Esquema 3.14.

3.5.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Fujita, M. *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 417-425.
- (2) Fujita, M.; Ogura, K. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 148, 249-264.
- (3) Glasson, C. R. K.; Lindoy, L. F.; Meehan, G. V. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 940-963.
- (4) Lee, S. J.; Lin, W. B. *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, 521-537.
- (5) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 853-907.
- (6) Nitschke, J. R. *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 103-112.
- (7) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 225, 91-121.
- (8) Thanasekaran, P.; Liao, R. T.; Liu, Y. H.; Rajendran, T.; Rajagopal, S.; Lu, K. L. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1085-1110.
- (9) Wurthner, F.; You, C. C.; Saha-Moller, C. R. *Chemical Society Reviews* **2004**, 33, 133-146.
- (10) Ye, B. H.; Tong, M. L.; Chen, X. M. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 545-565.
- (11) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 5645-5647.
- (12) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 5589-5592.
- (13) Stang, P. J.; Cao, D. H. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 4981-4982.
- (14) Kumar, A.; Sun, S. S.; Lees, A. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 922-939.
- (15) Liao, R. T.; Yang, W. C.; Thanasekaran, P.; Tsai, C. C.; Sathiyendiran, M.; Liu, Y. H.; Rajendran, T.; Lin, H. M.; Tseng, T. W.; Lu, K. L. *Chemical Communications* **2008**, 3175-3177.

- (16) Sathiyendiran, M.; Liao, R. T.; Thanasekaran, P.; Luo, T. T.; Venkataramanan, N. S.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Lu, K. L. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10052-10054.
- (17) Tzeng, B. C.; Chen, Y. F.; Wu, C. C.; Hu, C. C.; Chang, Y. T.; Chen, C. K. *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 202-209.
- (18) O'donnell, J. L.; Zuo, X. B.; Goshe, A. J.; Sarkisov, L.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Tiede, D. M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1578-1585.
- (19) Kraft, S.; Hanuschek, E.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W. *Chemistry a European Journal* **2005**, *11*, 969-978.
- (20) Alvarez-Vergara, M. C.; Casado, M. A.; Martín, M. L.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Pérez-Torrente, J. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 5929-5936.
- (21) Albrecht, M.; Janser, I.; Burk, S.; Weis, P. *Dalton Transactions* **2006**, 2875-2880.
- (22) Bera, J. K.; Bacsa, J.; Smucker, B. W.; Dunbar, K. R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 368-375.
- (23) Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Chemistry a European Journal* **2004**, *10*, 888-898.
- (24) Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Custer, P. D.; Reddy, D. V.; Rinaldi, P. L.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Chemical Communications* **2006**, 4644-4646.
- (25) Tanase, T.; Takenaka, H.; Goto, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 175-183.
- (26) Han, Y. F.; Jia, W. G.; Lin, Y. J.; Jin, G. X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 546-550.
- (27) Angaridis, P.; Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Wang, X. P. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10327-10334.
- (28) Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Fronczek, F. R.; Lukoyanova, O.; Echegoyen, L.; Newkome, G. R. *Chemical Communications* **2005**, 713-715.
- (29) Park, Y. J.; Kim, J. S.; Youm, K. T.; Lee, N. K.; Ko, J.; Park, H. S.; Jun, M. *J. Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4290-4294.

- (30) Constable, E. C.; Dunphy, E. L.; Housecroft, C. E.; Kylberg, W.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Schofield, E. R.; Smith, C. B. *Chemistry a European Journal* **2006**, *12*, 4600-4610.
- (31) Yamashita, K.; Kawano, M.; Fujita, M. *Chemical Communications* **2007**, 4102-4103.
- (32) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Mohapatra, P. P.; Godinez, L. A. *Chemistry a European Journal* **2004**, *10*, 1493-1500.
- (33) Song, L. C.; Jin, G. X.; Zhang, W. X.; Hu, Q. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 700-706.
- (34) Kim, D.; Jung, I.; Song, K. H.; Kang, S. O.; Ko, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 5946-5954.
- (35) Zhang, F.; Morawitz, T.; Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *Dalton Transactions* **2007**, 4594-4598.
- (36) Chang, S. Y.; Jang, H. Y.; Jeong, K. S. *Chemistry a European Journal* **2004**, *10*, 4358-4366.
- (37) Crowley, J. D.; Bosnich, B. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 2015-2025.
- (38) Kishore, R. S. K.; Kalsani, V.; Schmittel, M. *Chemical Communications* **2006**, 3690-3692.
- (39) Schmittel, M.; Mahata, K. *Chemical Communications* **2008**, 2550-2552.
- (40) Beer, P. D.; Berry, N.; Drew, M. G. B.; Fox, O. D.; Padilla-Tosta, M. E.; Patell, S. *Chemical Communications* **2001**, 199-200.
- (41) Li, M.; Cai, P.; Duan, C.; Lu, F.; Xie, J.; Meng, Q. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5174-5176.
- (42) Roh, S. G.; Park, K. M.; Park, G. J.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 638-641.
- (43) Wang, J. Q.; Ren, C. X.; Jin, G. X. *Organometallics* **2006**, *25*, 74-81.
- (44) McArdle, C. P.; Irwin, M. J.; Jennings, M. C.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Chemistry a European Journal* **2002**, *8*, 723-734.

- (45) Mohr, F.; Eisler, D. J.; McArdle, C. P.; Atieh, K.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *670*, 27-36.
- (46) Lin, R.; Yip, J. H. K.; Zhang, K.; Koh, L. L.; Wong, K. Y.; Ho, K. P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15852-15869.
- (47) Mohamed, A. A.; Burini, B.; Fackler, J. P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5012-5013.
- (48) Habermehl, N. C.; Eisler, D. J.; Kirby, C. W.; Yue, N. L. S.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 2921-2928.
- (49) Stang, P. J.; Cao, D. H.; Saito, S.; Arif, A. M. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6273-6283.
- (50) Ferrer, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 158-166.
- (51) Fujita, M.; Nagao, S.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 1649-1650.
- (52) Ferrer, M.; Gutiérrez, A.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Rang, A.; Engeser, M. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3395-3406.
- (53) Chas, M.; Abella, D.; Blanco, V.; Pia, E.; Blanco, G.; Fernández, A.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Chemistry a European Journal* **2007**, *13*, 8572-8582.
- (54) Rang, A.; Engeser, M.; Maier, N. M.; Nieger, M.; Lindner, W.; Schalley, C. A. *Chemistry a European Journal* **2008**, *14*, 3855-3859.
- (55) Chas, M.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 3119-3122.
- (56) Stang, P. J. *Chemistry a European Journal* **1998**, *4*, 19-27.
- (57) Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Shardlow, E. J. *Dalton Transactions* **2005**, 234-235.
- (58) Ferrer, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Solans, X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 1612-1619.

- (59) Chas, M.; Pia, E.; Toba, R.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6117-6119.
- (60) Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 611-612.
- (61) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 4175-4176.
- (62) Schnebeck, R. D.; Randaccio, L.; Zangrando, E.; Lippert, B. *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 119-121.
- (63) de Wolf, P.; Waywell, P.; Hanson, M.; Heath, S. L.; Meijer, A. J. H. M.; Teat, S. J.; Thomas, J. A. *Chemistry a European Journal* **2006**, *12*, 2188-2195.
- (64) Fujita, M.; Ogura, G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1996**, *69*, 1471-1482.
- (65) Hollo-Sitkei, E.; Tarkanyi, G.; Parkanyi, L.; Megyes, T.; Besenyi, G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 1573-1583.
- (66) Lee, S. B.; Hwang, S. G.; Chung, D. S.; Yun, H. S.; Hong, J. I. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 873-876.
- (67) Sautter, A.; Schmid, D. G.; Jung, G.; Wurthner, F. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5424-5430.
- (68) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Maestro, M. A. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5890-5899.
- (69) Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4538-4539.
- (70) Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 759-771.
- (71) Schweiger, M.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3467.
- (72) Schweiger, M.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 2556-2559.

- (73) Schalley, C. A.; Muller, T.; Linnartz, P.; Witt, M.; Schafer, M.; Lutzen, A. *Chemistry a European Journal* **2002**, *8*, 3538-3551.
- (74) Beves, J. E.; Chapman, B. E.; Kuchel, P. W.; Lindoy, L. F.; McMurtrie, J.; McPartlin, M.; Thordarson, P.; Wei, G. *Dalton Transactions* **2006**, 744-750.
- (75) Zhao, L.; Northrop, B. H.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11886-11888.
- (76) Weilandt, T.; Troff, R. W.; Saxell, H.; Rissanen, K.; Schalley, C. A. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7588-7598.
- (77) Fujita, M.; Oka, H.; Ogura, K. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 5247-5250.
- (78) Phillips, J. E.; Herber, R. H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *268*, 39-47.
- (79) Ferrer, M.; Gutiérrez, A.; Mounir, M.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2006**, *62*, O3213-O3214.
- (80) Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Chemical Communications* **1996**, 1535-1536.
- (81) Ruiz-Morales, Y.; Ziegler, T. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 3970-3976.
- (82) Schleyer, P. V.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H. J.; Hommes, N. J. R. V. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317-6318.
- (83) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Chemistry Letters* **1991**, 1031-1032.
- (84) Orita, A.; Jiang, L. S.; Nakano, T.; Ma, N. C.; Otera, J. *Chemical Communications* **2002**, 1362-1363.
- (85) Park, K. M.; Kim, S. Y.; Heo, J.; Whang, D.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2140-2147.
- (86) Engeser, M.; Rang, A.; Ferrer, M.; Gutierrez, A.; Baytekin, H. T.; Schalley, C. A. *International Journal of Mass Spectrometry* **2006**, *255*, 185-194.
- (87) Johnson, C. S. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1999**, *34*, 203-256.

- (88) Pastor, A.; Martinez-Viviente, E. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 2314-2345.
- (89) Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *Organometallics* **2005**, 24, 3476-3486.
- (90) Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 479-489.
- (91) Hori, A.; Yamashita, K.; Kusukawa, T.; Akasaka, A.; Biradha, K.; Fujita, M. *Chemical Communications* **2004**, 1798-1799.
- (92) Hori, A.; Kumazawa, K.; Kusukawa, T.; Chand, D. K.; Fujita, M.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. *Chemistry a European Journal* **2001**, 7, 4142-4149.
- (93) Megyes, T.; Jude, H.; Grosz, T.; Bako, I.; Radnai, T.; Tarkanyi, G.; Palinkas, G.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10731-10738.
- (94) Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1574-1576.
- (95) Constable, E. C. *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013-10059.
- (96) Lehn, J. M.; Rigault, A. *Angewandte Chemie-International Edition* **1988**, 27, 1095-1097.
- (97) Stang, P. J.; Persky, N. E.; Manna, J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 4777-4778.
- (98) Delaigue, X.; Hosseini, M. W.; Leize, E.; Kieffer, S.; Vandorselaer, A. *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, 7561-7564.
- (99) Weber, C. F.; van Eldik, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 4755-4761.
- (100) Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; White, A. H. *Dalton Transactions* **2002**, 995-1001.
- (101) Caskey, D. C.; Yamamoto, T.; Addicott, C.; Shoemaker, R. K.; Vacek, J.; Hawkrige, A. M.; Muddiman, D. C.; Kottas, G. S.; Michl, J.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7620-7628.
- (102) Scheer, M.; Gregoriades, L. J.; Zabel, M.; Bai, J.; Krossing, I.; Brunklaus, G.; Eckert, H. *Chemistry a European Journal* **2008**, 14, 282-295.

- (103) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 1931-1951.
- (104) Fernández, E. J.; Hursthouse, M. B.; Laguna, M.; Terroba, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 574, 207-212.
- (105) Aguado, J. E.; Canales, S.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Villacampa, M. D. *Dalton Transactions* **2005**, 3005-3015.
- (106) Bella, P. A.; Crespo, O.; Fernandez, E. J.; Fischer, A. K.; Jones, P. G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M. *Dalton Transactions* **1999**, 4009-4017.
- (107) Bardají, M.; de la Cruz, M. T.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Martínez, J.; Villacampa, M. D. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 1365-1372.
- (108) Maspero, A.; Kani, I.; Mohamed, A. A.; Omary, M. A.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 5311-5319.
- (109) Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Barquero, N.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2008**, 27, 646-659.
- (110) McArdle, C. P.; Van, S.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 3959-3965.
- (111) Mohr, F.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 217-223.
- (112) Mcardle, C. P.; Irwin, M. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, 3376-3378.
- (113) Brandys, M. C.; Puddephatt, R. J. *Chemical Communications* **2001**, 1280-1281.
- (114) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Advances in Organometallic Chemistry* **2005**, 52, 77-141.
- (115) Fernández, E. J.; Laguna, A.; Olmos, M. E. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 1630-1667.
- (116) Hunks, W. J.; Lapierre, J.; Jenkins, H. A.; Puddephatt, R. J. *Dalton Transactions* **2002**, 2885-2889.
- (117) Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafane, F.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. *Organometallics* **2000**, 19, 290-295.

- (118) Janiak, C. *Dalton Transactions* **2000**, 3885-3896.
- (119) Kammer, S.; Muller, H.; Grunwald, N.; Bellin, A.; Kelling, A.; Schilde, U.; Mickler, W.; Dosche, C.; Holdt, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 1547-1551.
- (120) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1163-1165.
- (121) Strasser, C. E.; Gabrielli, W. F.; Esterhuysen, C.; Schuster, O. B.; Nogai, S. D.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 138-150.

**Capítol 4.- Síntesi de polígons moleculars amb subunitats
monoquaternitzades**

4.1.- INTRODUCCIÓ

L'estudi dels complexos receptor-substrat, juntament amb el concepte de Química Supramolecular, va experimentar una fase de creixement inicial a finals de la dècada dels 60 amb la preparació de lligands macrocíclics per cations metàl·lics, síntesi i caracterització de ciclofans, criptands, etc.

En la bibliografia referent a la química receptor-substrat (*host-guest*) en sistemes no biològics, es pot observar la gran importància que han tingut els grups viologen (bipiridines diquaternitzades molt estudiades en sistemes electrocròmics per l'habilitat que posseeixen de canviar de color de forma reversible en funció del potencial aplicat) per un costat¹⁻⁶ i la 4,4'-bipiridina i els seus derivats coordinats a metalls de transició per un altre,⁷⁻⁹ en el desenvolupament de nous receptors, degut a les seves propietats estructurals, electròniques, etc.

Fins fa relativament poc temps, no es coneixien receptors que combinessin els avantatges del dos tipus de compostos. Això es va aconseguir en el grup d'investigació dirigit pel Professor J. M. Quintela i el Dr. Carlos Peinador de la Universidade da Coruña emprant derivats de la 4,4'-bipiridina monoquaternitzada,¹⁰⁻¹² que posseeixen les propietats que aporta el grup viologen, a part de tenir un nitrogen piridínic no quaternitzat capaç d'enllaçar-se a un centre metàl·lic. A tall d'exemple la figura 4.1 mostra algunes d'aquestes subunitats nitrogenades.

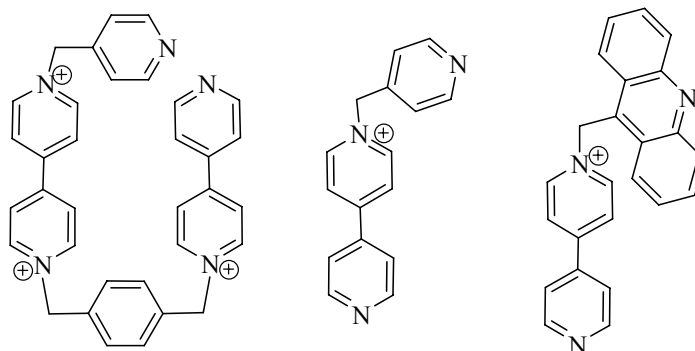


Figura 4.1.- Subunitats nitrogenades derivades de la 4,4'-bipiridina monoquaternitzada.¹⁰⁻¹²

Un nitrogen en un anell és un element que fa disminuir la densitat de càrrega π . Piridines, bipyridines i altres anells heterocíclics aromàtics de nitrogen són pobres en densitat de càrrega π . Si es té en compte, també, el fet que estan coordinats a un metall o quaternitzats, aquest caràcter s'accentua. D'aquesta manera, aquest tipus de compostos poden ser útils com a receptors en processos de reconeixement molecular, gràcies a la possibilitat que disposen d'establir diferents tipus d'interaccions amb el substrat com poden ser: interaccions π - π , interaccions catió- π , interaccions [C-H $\cdots\pi$], etc.

Així doncs, s'han obtingut polígons moleculars, monometàl·lics i bimetàl·lics, emprant aquestes subunitats nitrogenades i compostos planoquadrats de pal·ladi i platí. Una vegada caracteritzats els macrocicles han estat utilitzats en processos de reconeixement molecular de tot tipus de substrats. Primerament es va treballar amb substrats aromàtics rics amb electrons amb la intenció d'obtenir interaccions π - π i/o catió- π entre el receptor i el substrat, com per exemple la hidroquinona i el 1,5-dihidroxinaftalè.

Recentment, l'ús de substrats aromàtics amb cadenes de polièters així com l'ús de diferents èters corona cíclics amb anells aromàtics, ha permès obtenir compostos d'inclusió¹² i catenans.¹¹ L'estudi de les estructures cristal·lines obtingudes per difracció de raigs X ha evidenciat la presència d'enllaços d'hidrogen entre els protons dels anells piridinics del lligand nitrogenat i els oxígens de les cadenes de polièters del substrat, així com d'interaccions [C-H $\cdots\pi$] entre substrat i receptor, a part de les interaccions π - π i/o catió- π .

Amb la idea d'aconseguir macrocicles amb una cavitat interna més gran, es van sintetitzar polígons moleculars de pal·ladi i platí a partir del *bis*(4,4'-bipyridoni)metà (figura 4.2). Aquests polígons moleculars han estat utilitzats, juntament amb els substrats anteriorment esmentats, per estudis de reconeixement molecular i formació de catenans.¹³⁻¹⁵

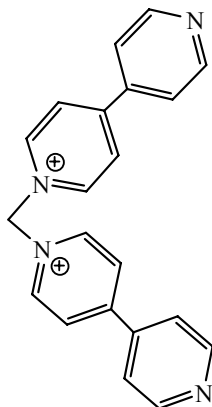


Figura 4.2.- Subunitat nitrogenada, *bis(4,4'-bipiridoni)metà*.¹³⁻¹⁵

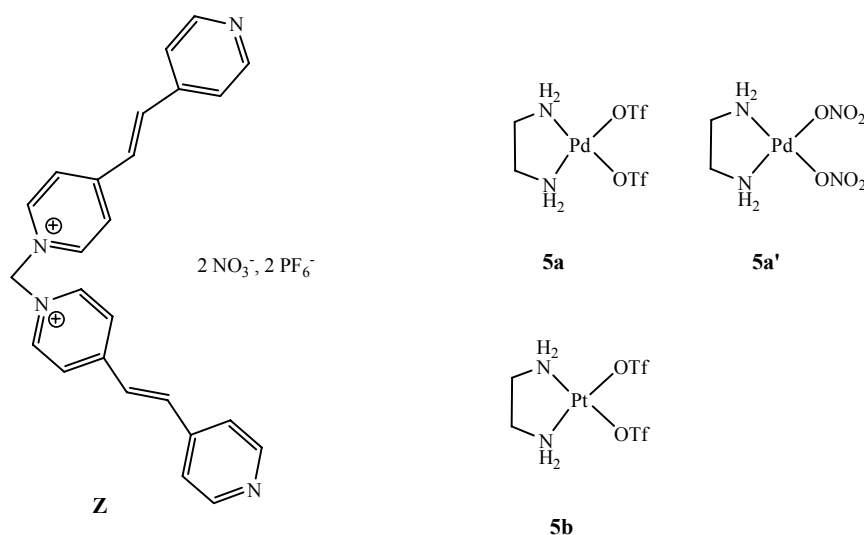
A partir dels resultats obtinguts es va pensar en sintetitzar un nou lligand monoquaternitzat similar a la 4,4'-bipiridina però emprant com espaiador la unitat -CH=CH-. Aquesta nova subunitat nitrogenada posseeix la capacitat de generar macrocicles amb una cavitat lleugerament més gran, tot mantenint la rigidesa dels sistema, que en els polígons moleculars derivats del *bis(4,4'-bipiridoni)metà* i així poder encabir els substrats amb diferents disposicions.

Aquest capítol se centra en la síntesi i caracterització de polígons moleculars de pal·ladi i platí amb el nou lligand, així com un estudi de reconeixement molecular utilitzant els macrocicles i substrats tipus *bis(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)naftalens* amb diferents dissolvents. Malauradament, els intents d'aconseguir catenans a partir de la reacció dels macrocicles amb diferents èters corona no donaren resultats positius.

4.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLÍGONS MOLECULARS HOMOMETÀL·LICS

Tal com s'acaba d'indicar, la primera part del treball es va centrar en la síntesi de nous polígons moleculars de pal·ladi (II) i platí (II) aptes per a ser utilitzats com a receptors en processos de reconeixement molecular.

Aquests nous receptors estan formats pel lligand *trans*-1,2-bis(4-piridil)etilè monoquaternitzat (**Z**) i els compostos planoquadrats de pal·ladi i platí amb dues posicions *cis* bloquejades pel lligand etilendiamina (**5a**, **5a'**, **5b**) (esquema 4.1).



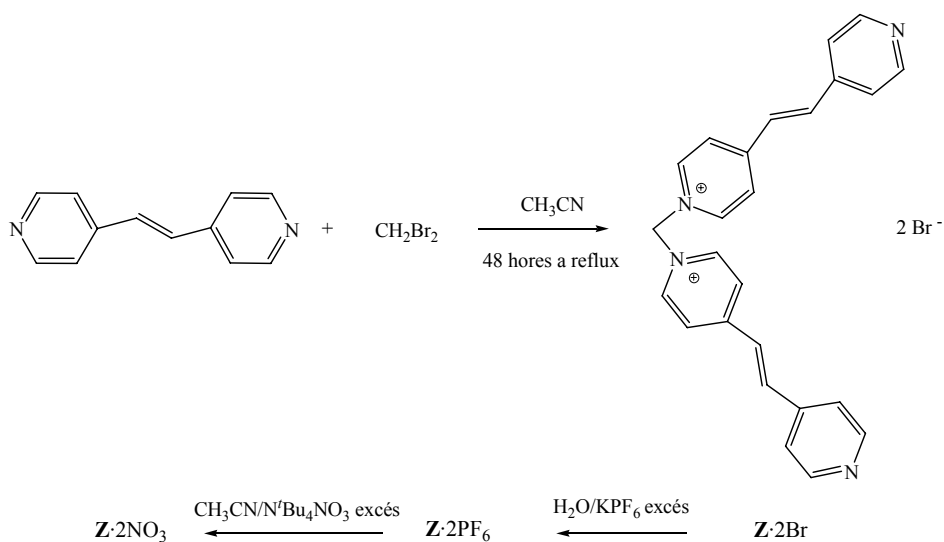
Esquema 4.1.

4.2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LES SUBUNITATS

Els compostos metàl·lics planoquadrats (**5a**, **5b**, **5a'**) es van obtenir a partir del desplaçament dels lligands cloro dels derivats $[\text{MCl}_2(\text{en})]$ (M=Pd, Pt) pels lligands nitrato o triflato tal com s'ha descrit anteriorment en la bibliografia.^{16,17}

La síntesi del lligand nitrogenat es va dur a terme mitjançant la substitució nucleòfila dels àtoms de brom del CH_2Br_2 pel *trans*-1,2-bis(4-piridil)etilè amb la qual cosa s'obté el compost dicatiònic **Z** en forma de bromur.^{14,18}

El motiu del canvi de contraió de la subunitat nitrogenada pels contraions hexafluorofosfat i nitrat respon a la intenció d'aconseguir la solubilització del lligand **Z** en diferents dissolvents. Així la subunitat **Z**·2PF₆ és soluble en acetonitril, nitrometà, acetona i altres dissolvents orgànics polars, mentre que l'anàloga amb contraió nitrat **Z**·2NO₃ ho és en H₂O. Aquesta substitució del contraió té lloc en afegir un excés de les sals KPF₆ o N^tBu₄NO₃ formant-se així el hexafluorofosfat i el nitrat respectivament (esquema 4.2).¹⁴



Esquema 4.2.

El lligand nitrogenat ha estat caracteritzat mitjançant ressonància magnètica nuclear de ¹H, ¹³C, DEPT, COSY ¹H-¹H, HSQC ¹H-¹³C i HMBC ¹H-¹³C.

En l'espectre de RMN de ¹H de l'espècie **Z**·2PF₆ s'aprecien clarament diferenciats els pics corresponents als protons α, β, α' i β' dels grups piridina de la subunitat nitrogenada així com el senyal del grup -CH₂-, que apareix a camps molt baixos (7 ppm

aproximadament) degut al fet que es troba enllaçat a dos àtoms de nitrogen carregats positivament, la qual cosa produeix una disminució important de la densitat de càrrega dels nuclis del grup metilè. També es poden observar els doblets corresponents als senyals dels protons -CH=CH- (figura 4.3).

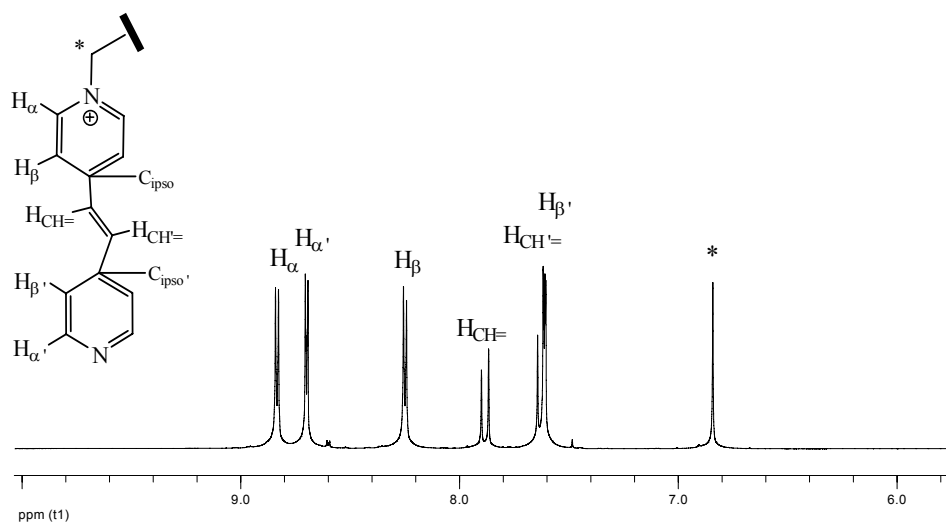


Figura 4.3.- Espectre de RMN de ¹H en CD₃CN de l'espècie *Z*:2PF₆.

En la figura 4.4 es mostra l'espectre de RMN de ¹³C del lligand *Z*:2PF₆ amb els senyals corresponents als diferents àtoms de carboni presents en l'espècie.

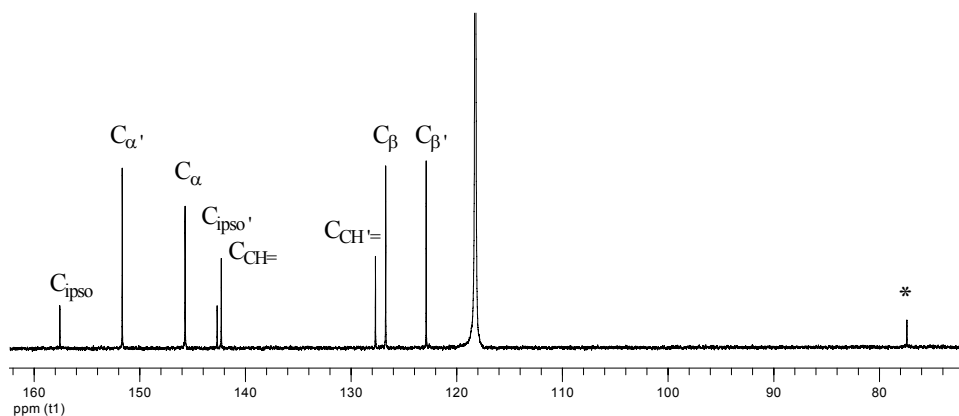
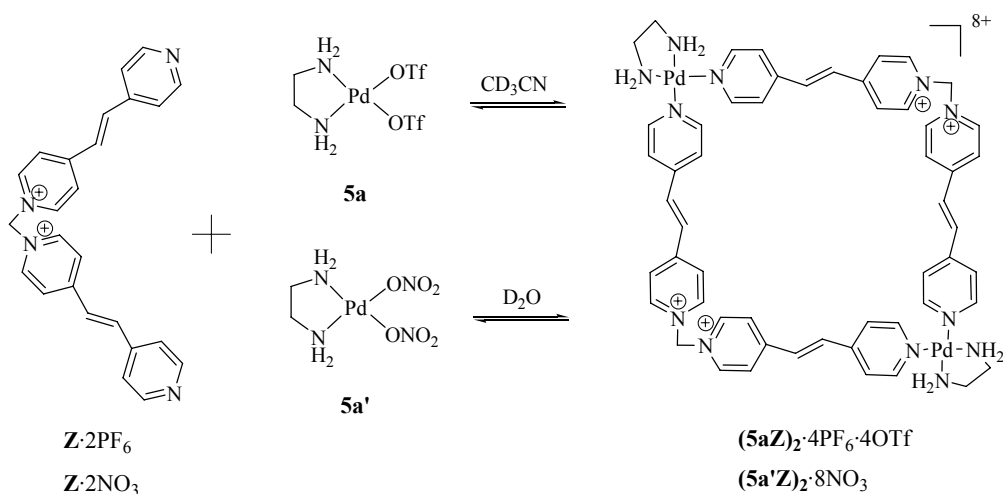


Figura 4.4.- Espectre de RMN de ^{13}C en CD_3CN de l'espècie $\text{Z}\cdot 2\text{PF}_6$.

El lligand nitrogenat **Z** es caracteritza per tenir estabilitat tèrmica fins a 70-80 °C, com s'ha comprovat per RMN de ^1H després d'haver escalfat el *bis(trans-1,2-bis(4-piridoni)etilè)metà* en CD_3CN durant 2 dies. Per contra, el lligand anàleg sintetitzat per *Peinador i col·laboradors*¹⁴ basat en 4,4'-bipiridines monoquaternitzades (figura 4.2) descomposa a temperatures al voltant de 70 °C. Aquest comportament permet l'obtenció dels polígons moleculars de platí (II) amb un temps de reacció inferior als compostos anàlegs ja descrits amb el lligand derivat de la 4,4'-bipiridina, tal com s'explicarà a continuació.

4.2.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS POLÍGONS MOLECULARS DE Pd

Aquests macrocicles s'obtenen mitjançant la reacció d'autoassemblatge entre el lligand nitrogenat **Z** i les cantonades de pal·ladi **5a** i **5a'**, tal com es mostra en l'esquema 4.3.



Esquema 4.3.

4.2.2.1.- POLÍGON MOLECULAR $(\text{5aZ})_2 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 4\text{OTf}$

La formació de l'espècie supramolecular $(\text{5aZ})_2 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 4\text{OTf}$ té lloc de forma immediata en addicionar la quantitat equimolar del complex de pal·ladi (**5a**) a una solució 10 mM del lligand $\text{Z} \cdot 2\text{PF}_6$ en CD_3CN . En la figura 4.5 s'observen els espectres de ressonància magnètica nuclear de ^1H del polígon molecular i del lligand nitrogenat lliure.

Els canvis de desplaçament més grans s'observen per als senyals de RMN de ^1H de l'anell piridínic coordinat al pal·ladi (II) (α' i β'), ja que es desplacen a camps baixos degut a la formació d'un enllaç de coordinació entre el lligand piridínic i el centre metàl·lic.^{10,19}

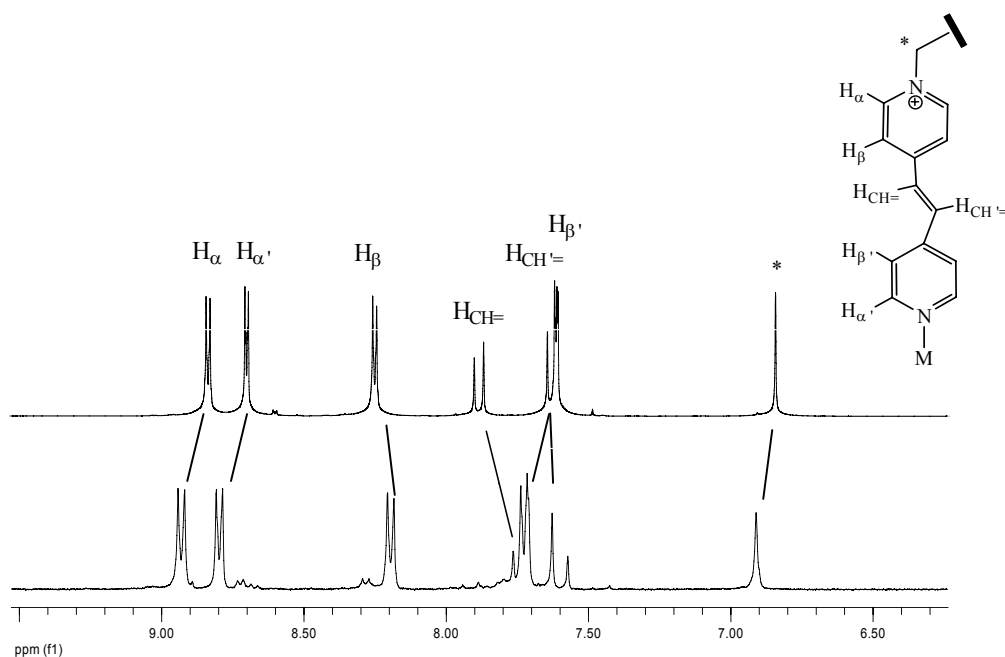


Figura 4.5.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^1H en CD_3CN de l'espècie $\text{Z}:2\text{PF}_6$ (a dalt) en coordinar-se al centre metàl·lic **5a** per a formar el polígon molecular $(\mathbf{5aZ})_2 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 4\text{OTf}$ (a baix).

En canvi, els protons de l'anell piridínic alquilat experimenten, en general, desplaçaments a camps alts. Aquests desplaçaments a camps alts es podrien explicar com a conseqüència de la formació del macrocicle (esquema 4.3). Així doncs, aquests protons es veurien apantallats per l'efecte anisotròpic degut a la rotació de l'anell al voltant de l'eix que uneix els nitrògens del lligand *trans*-1,2-bis(4-piridil)etilè. Aquest efecte també es presenta en els protons de l'anell enllaçat directament al pal·ladi, però queda contrarestat per la coordinació pròpia al centre metàl·lic.

D'aquest experiment de ressonància magnètica nuclear es dedueix que en el medi de reacció existeix una única espècie o bé diverses espècies amb interconversió ràpida en l'escala de temps del RMN, i per tant s'observen únicament els senyals promig.

Amb la intenció de comprovar la formació única del polígon molecular representat en l'esquema 4.3, es va realitzar un espectre de RMN de ^1H a una concentració 4 vegades inferior a la inicial. En el cas d'existir un equilibri entre espècies de diferent mida, aquest es veuria alterat per la dilució. Els senyals de RMN de ^1H van confirmar que en l'interval treballat 10 mM - 2,5 mM només existeix una espècie supramolecular que s'assigna per comparació amb les dades bibliogràfiques¹⁴ al polígon molecular $(\mathbf{5aZ})_2\cdot 4\text{PF}_6\cdot 4\text{OTf}$.

Cal destacar que per al compost $(\mathbf{5aZ})_2\cdot 4\text{PF}_6\cdot 4\text{OTf}$ es van obtenir monocristalls aptes per a resoldre'n l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X (figura 4.6). Els paràmetres de cel·la són: $a = 27,957(2) \text{ \AA}$, $b = 19,8218(14) \text{ \AA}$, $c = 36,046(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 111,639(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ i $V = 18567(3) \text{ \AA}^3$. El grup espacial és $C2/m$, monoclínic.

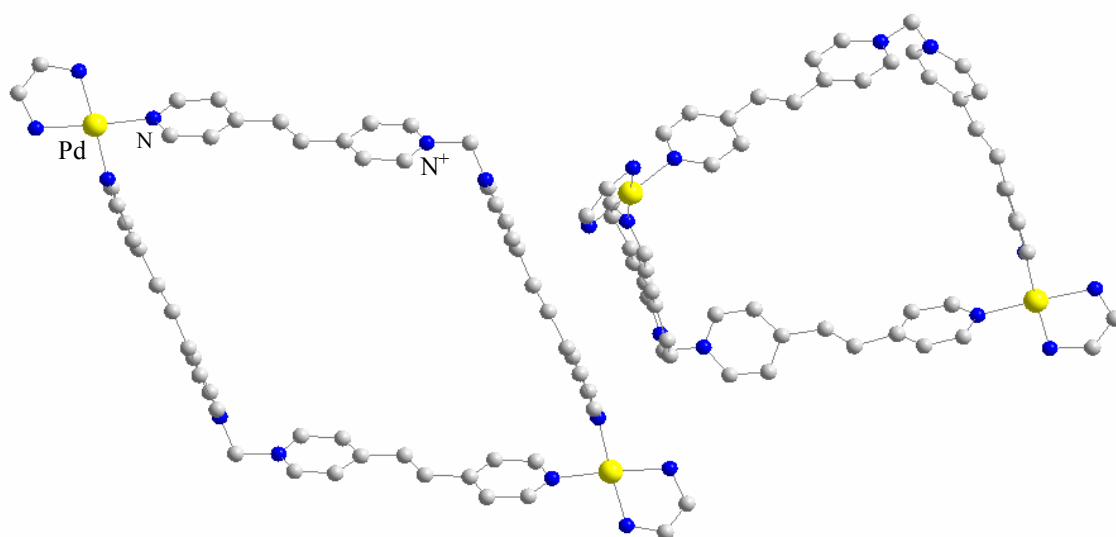


Figura 4.6.- Estructura cristal·lina de la part catiónica del compost $(\mathbf{5aZ})_2\cdot 4\text{PF}_6\cdot 4\text{OTf}$ (els contraions no es troben representats per a una major claredat).

La cel·la unitat d'aquest compost mostra dues molècules similars tot i que independents: mentre que una té una disposició plana i centrosimètrica (esquerra de la figura 4.6), l'altra cristal·litza amb una lleugera distorsió en forma de bot (dreta). Es comprova que tenim un macrocicle (2 + 2) amb dos centres metàl·lics de Pd coordinats als àtoms de N no

quaternitzats dels dos lligands **Z**. Les distàncies Pd-N estan compreses entre els 2,018(10) i els 2,056(11) Å. En la molècula plana, la distància entre les unitats de *trans*-1,2-*bis*(4-piridil)etilè, mesurada des del punt mig de l'enllaç -C=C- situat entre els anells de piridina, és de 12,769(19) Å en les dues direccions, mentre que les diagonals de Pd a Pd i -CH₂- a -CH₂- són de 21,100(3) i 14,32(3) Å respectivament.

L'entorn de coordinació del pal·ladi és planoquadrat, tot i que lleugerament distorsionat ja que l'angle (en)N-Pd-N(en) és de 81,1(5)°, en la molècula plana, i de 85,8(5) i 83,7(5)° en la de forma de bot. Tot i així, l'angle que forma el Pd i els dos N dels anells piridínics (py)N-Pd-N(py) és de 88,0(4)° en la centrosimètrica i de 88,8(4)° i 91,9(5)° en l'altra, valors molt més pròxims al teòric.

Els angles d'enllaç de l'àtom de carboni del grup CH₂ amb els dos àtoms de N dels anells de piridina quaternitzats (N-C-N) són de 109,1(17)° i 111,2(12)° (per a la molècula amb forma de bot), pròxims als que cal esperar per un carboni sp³. Per tant, es comprova que per a la formació del macrocicle supramolecular no és necessari forçar l'angle N⁺-CH₂-⁺N fins a valors pròxims als 90°. Aquest fet és degut a la flexió de les biperidines que provoca una distorsió en la linealitat de l'eix N-N del lligand *trans*-1,2-*bis*(4-piridil)etilè de manera que els vectors definits pels enllaços N-Pd i N⁺-CH₂ formen angles de 2,2° (molècula plana) i 13,6° (molècula amb forma de bot).

Els anells de piridina coordinats al Pd formen un angle pròxim a 90° amb el pla de coordinació del metall, tal com es descriu en sistemes semblants.¹³

En la figura 4.7 s'observa que, en estat sòlid, el polígon molecular (**5aZ**)₂·4PF₆·4OTf es disposa de tal manera en l'empaquetament cristal·lí, que la cavitat forma canals en l'espai.

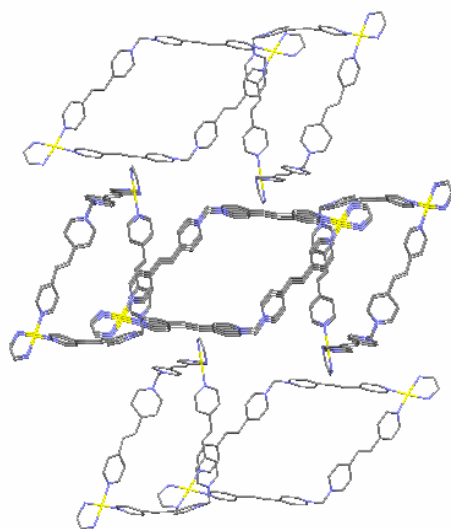


Figura 4.7.- Representació de l'empaquetament cristal·lí del compost $(5aZ)_2 \cdot 4PF_6 \cdot 4OTf$ (els contraions no es troben representats per a una major claredat).

4.2.2.2.- POLÍGON MOLECULAR $(5a'Z)_2 \cdot 8NO_3$

El procés d'autoassemblatge entre el lligand $Z \cdot 2NO_3$ i el compost planoquadrat $5a'$ en D_2O va donar lloc al polígon molecular corresponent (esquema 4.3). En principi, és un cas similar al descrit anteriorment on només varien els contraions de les subunitats per tal d'assegurar la solubilitat dels components en el nou medi de reacció.

En un primer assaig es va addicionar la corresponent quantitat equimolar de compost $5a'$ a una solució 10 mM de lligand $Z \cdot 2NO_3$ en D_2O . En l'espectre de RMN de 1H es van observar els senyals d'una espècie majoritària que varem assignar, per analogia al compost $(5aZ)_2 \cdot 4PF_6 \cdot 4OTf$, al polígon molecular $(5a'Z)_2 \cdot 8NO_3$. A més, s'observen un conjunt de petits senyals que degut a la proximitat es van interpretar com a pertanyents a espècies oligomèriques. Un estudi de RMN de 1H a diferents concentracions (20 mM - 0,5 mM) (figura 4.8) va confirmar la presència de subproductes, probablement oligomèrics, a concentracions altes.

A concentracions més baixes (1 mM), es va poder sintetitzar i caracteritzar en solució, el polígon molecular $(5a'Z)_2 \cdot 8NO_3$ com a producte majoritari amb la mínima presència d'altres subespècies.

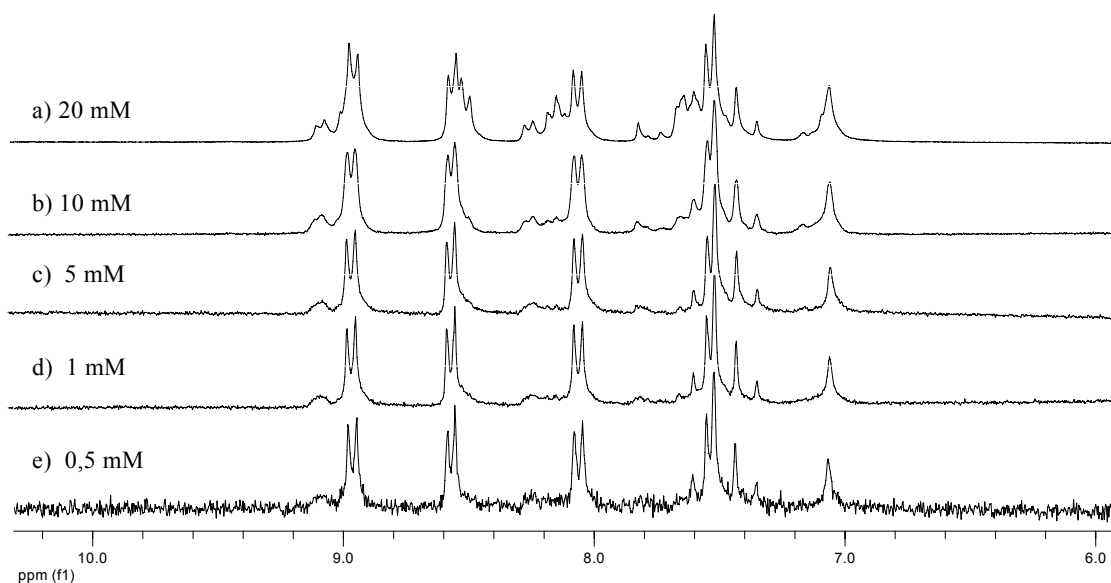


Figura 4.8.- Espectres de RMN de 1H en D_2O (de la zona aromàtica) d'una solució equimolar de $Z \cdot 2NO_3$ i $5a'$ a diferents concentracions: a) 20 mM, b) 10 mM, c) 5 mM, d) 1 mM i e) 0,5 mM.

Si comparem els espectres corresponents al lligand nitrogenat i al polígon molecular $(5a'Z)_2 \cdot 8NO_3$, s'observa de nou la variació de desplaçaments químics dels senyals del lligand $Z \cdot 2NO_3$ en coordinar-se al centre metàl·lic de pal·ladi (II) (figura 4.9).

La variació dels senyals de RMN de 1H de l'anell pirídnic unit directament al pal·ladi, per efecte de la coordinació del lligand al centre metàl·lic, segueix la mateixa tendència cap a camps baixos, tot i que en aquest cas la diferència en el H_α és més gran i en el H_β menor que en el compost anàleg amb contraions triflat i hexafluorofosfat. Respecte a la variació dels desplaçaments químics deguts a l'efecte anisotròpic al formar-se el macrocicle, com s'ha descrit anteriorment, són del mateix ordre que per al polígon molecular $(5aZ)_2 \cdot 4PF_6 \cdot 4OTf$.

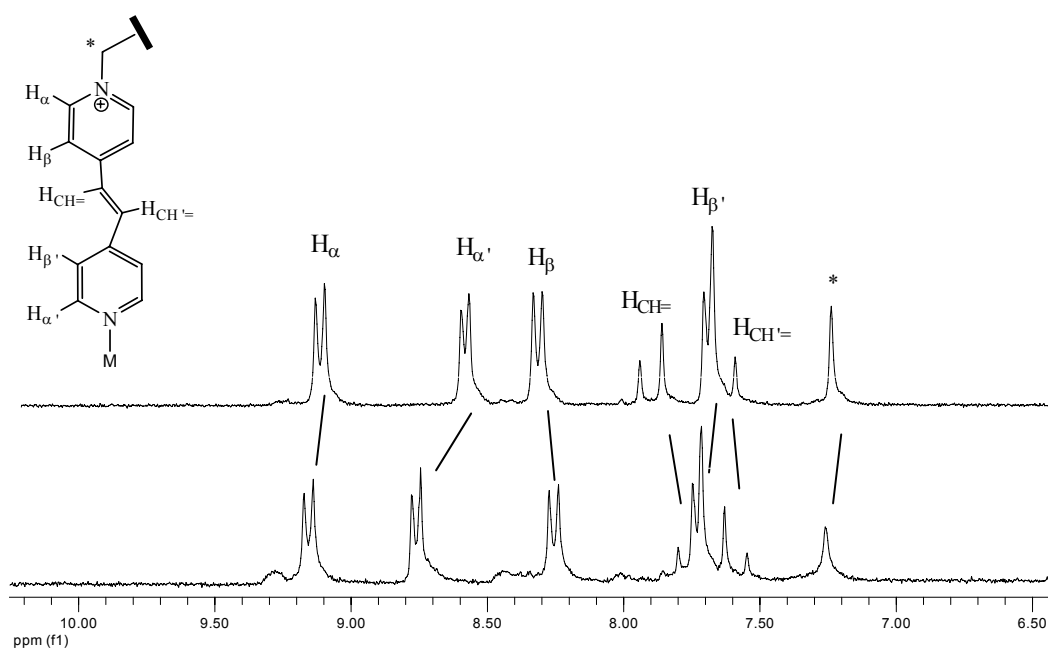


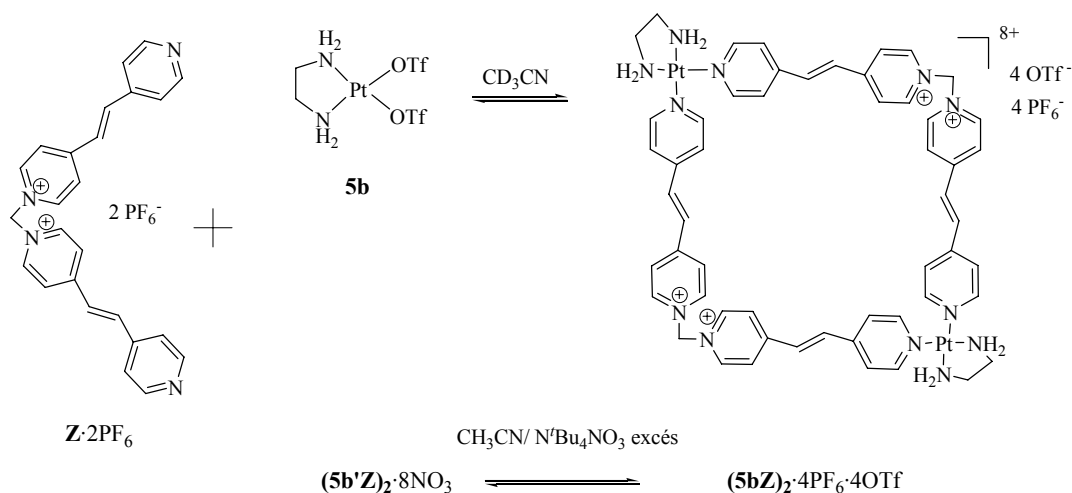
Figura 4.9.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^1H en D_2O de l'espècie $\text{Z}\cdot 2\text{NO}_3$ (a dalt) al coordinar-se al centre metàl·lic $5\text{a}'$ per a formar el polígon molecular $(5\text{a}'\text{Z})_2\cdot 8\text{NO}_3$ (a baix).

Per tant, es comprova com l'autoassemblatge del lligand **Z** amb compostos planoquadrats de pal·ladi es produeix tant en dissolvents orgànics com en medi aquós. Això proporciona un ampli ventall de possibilitats per escollir les condicions de treball en funció de les necessitats que es presenten.

En tots dos casos, la labilitat de l'enllaç de coordinació entre la piridina i el pal·ladi fa possible l'autoassemblatge termodinàmic estricte amb una alta eficiència i de forma instantània a temperatura ambient, però per contra, ens proporciona metal·lomacrocicles fràgils i difícils de caracteritzar per espectrometria de masses.

4.2.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS POLÍGONS MOLECULARS DE Pt

Aquests macrocicles s'obtenen mitjançant la reacció d'autoassemblatge, entre el lligand nitrogenat **Z** i la cantonada de platí **5b**, i la reacció de substitució del contraió, tal com es mostra en l'esquema 4.4.



Esquema 4.4.

4.2.3.1.- POLÍGON MOLECULAR $(\text{5bZ})_2 \cdot 4\text{PF}_6^- \cdot 4\text{OTf}^-$

Tal com s'ha comentat anteriorment, per a l'obtenció dels polígons moleculars de platí es fa necessària la utilització de condicions de reacció més enèrgiques.

L'espècie supramolecular $(\text{5bZ})_2 \cdot 4\text{PF}_6^- \cdot 4\text{OTf}^-$ es va aconseguir en fer reaccionar el lligand nitrogenat $\text{Z} \cdot 2\text{PF}_6^-$ amb el complex $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(\text{en})]$ (**5b**) en CD_3CN a 70°C durant 5 dies. A partir d'aquest moment, un augment del temps de reacció mantenint la temperatura a 70°C , no va donar lloc a canvis en l'espectre de RMN de ^1H . En la figura 4.10 es poden observar els espectres de RMN de ^1H a diferents temps de reacció.

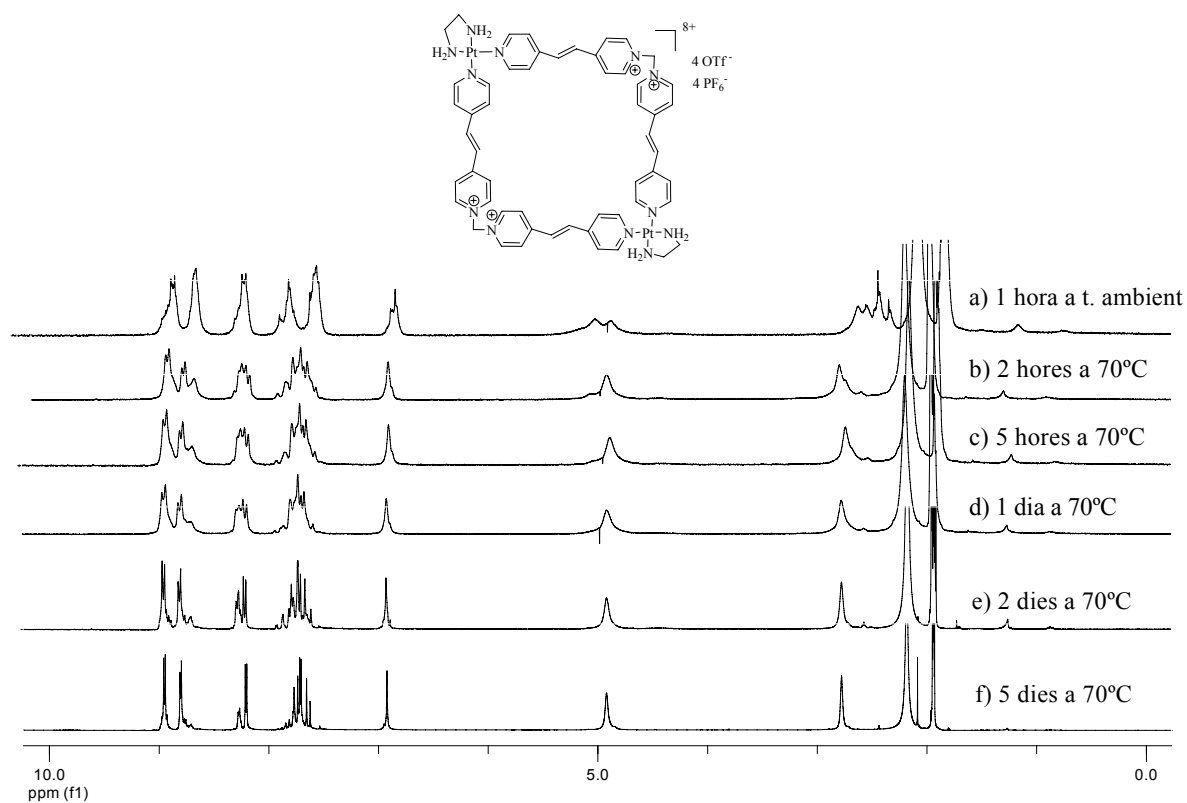


Figura 4.10.- Espectres de RMN de ^1H en CD_3CN d'una solució equimolar de $\mathbf{Z}\cdot 2\text{PF}_6$ i $\mathbf{5b}$ a diferents temps de reacció i temperatura: a) 1 hora a t. ambient, b) 2 hores a 70°C , c) 5 hores a 70°C , d) 1 dia a 70°C , e) 2 dies a 70°C i f) 5 dies a 70°C .

La variació en els desplaçaments químics dels senyals del lligand nitrogenat $\mathbf{Z}\cdot 2\text{PF}_6$ en coordinar-se al centre de platí $\mathbf{5b}$ segueix la mateixa tendència observada en les espècies de pal·ladi.

4.2.3.2.- POLÍGON MOLECULAR $(5b'Z)_2 \cdot 8NO_3$

El mètode utilitzat per a l'obtenció del polígon molecular $(5b'Z)_2 \cdot 8NO_3$ consisteix en sintetitzar inicialment l'espècie anàloga amb contraions triflat i hexafluorofosfat. Tot seguit, s'afegeix un excés de la sal $N^tBu_4NO_3$ a la solució de $(5bZ)_2 \cdot 4PF_6 \cdot 4OTf$ en CH_3CN formada i s'aconsegueix substituir els contraions triflat i hexafluorofosfat pels contraions nitrats amb un rendiment aproximat del 80%.

L'espectre de RMN de 1H del macrocicle sintetitzat és similar als descrits per als polígons moleculars anteriors.

En la figura 4.11 s'observen els espectres de ^{13}C del lligand $Z \cdot 2NO_3$ lliure i del polígon molecular $(5b'Z)_2 \cdot 8NO_3$.

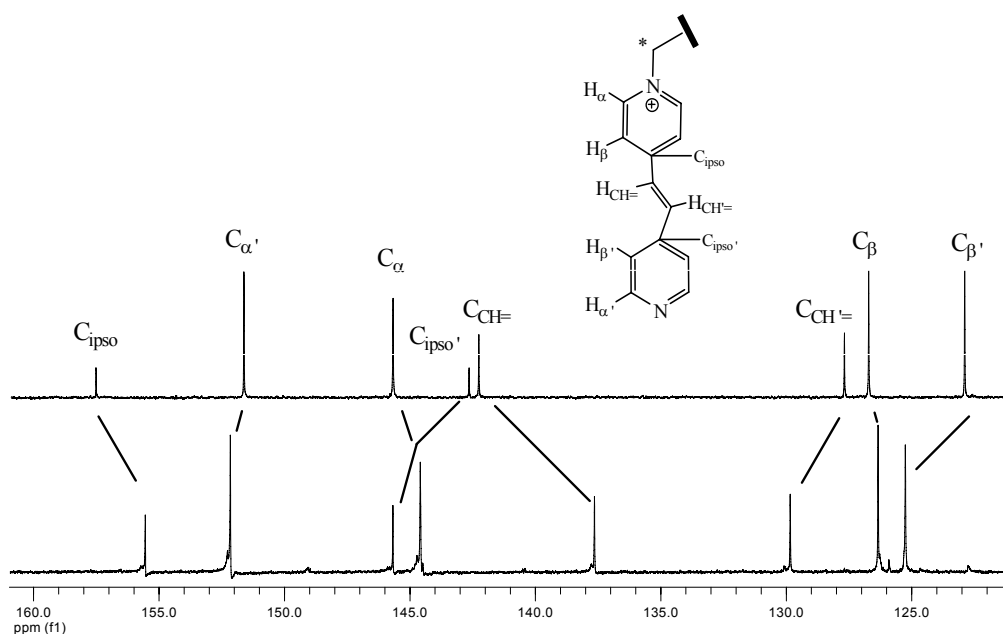


Figura 4.11.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^{13}C en D_2O de l'espècie $Z \cdot 2NO_3$ (a dalt) respecte als senyals del polígon molecular $(5b'Z)_2 \cdot 8NO_3$ (a baix).

Cal destacar com la variació de desplaçament en els senyals de RMN de ^{13}C es més important que en l'espectre de ressonància magnètica nuclear de ^1H . Tanmateix, aquestes variacions de desplaçament dels senyals de ^{13}C dels macrocicles segueixen la mateixa tendència ja comentada en els senyals de RMN de ^1H i són similars a les descrites per a altres polígons moleculars anàlegs.^{10,13}

4.3.- COMPOSTOS D'INCLUSIÓ, RECONeixEMENT MOLECULAR

Com s'ha comentat en la introducció, una característica molt important dels polígons moleculars descrits en l'apartat anterior és la cavitat central que presenten. Aquest espai proporciona als compostos un gran potencial per enllaçar selectivament espècies mitjançant forces intermoleculars formant així un compost d'inclusió, és a dir, un parell receptor-substrat. Una altra condició fonamental perquè la interacció receptor-substrat sigui forta és que la geometria i la grandària de l'amfitrió i de l'hoste siguin adequades per tal de poder assolir una disposició òptima i afavorir la interacció.

Es troben en la bibliografia sistemes amb estructures similars i que formen cavitats suficientment grans per incloure dos substrats amb anells aromàtics.^{20,21}

Prenent com a referència aquests treballs i més concretament els realitzats en el grup d'investigació, anteriorment citat, de la Universidade da Coruña,^{13,14} s'han estudiat processos de reconeixement molecular utilitzant els polígons moleculars obtinguts.

Així doncs, en aquests últims exemples, s'aconsegueix incloure en espècies supramoleculars de pal·ladi derivades del lligand *bis*(4,4'-bipiridoni)metà dos tipus de receptors aromàtics rics en electrons (hidroquinona i 1,5-dihidroxinaftalè) en relació molar 1:2. Aquests substrats disposen d'àtoms d'oxigen units directament a l'esquelet aromàtic, que augmenten el seu caràcter π -donador i permeten la interacció amb sistemes π -deficients.

Si es compara la mida de la cavitat dels compostos derivats de la 4,4'-bipiridina metilè amb la mida dels polígons moleculars ((**5aZ**)₂, (**5bZ**)₂)(·4PF₆·4OTf) i ((**5a'Z**)₂, (**5b'Z**)₂)(·8NO₃), s'observa que és lleugerament superior (per tenir un enllaç -C=C-

adicional, que a part d'espaiador confereix una major rigidesa al sistema). És per això que es va pensar en utilitzar una sèrie de *bis*(2-(2-hidroxi)etoxi)naftalens (**I**,²² **II**²³ i **III**²³, figura 4.12) com a substrats.

Aquests substrats, a part de posseir un esquelet aromàtic ric en electrons, disposen d'oxígens aptes per a la formació d'enllaços d'hidrogen amb els protons dels anells piridinics del lligand nitrogenat.

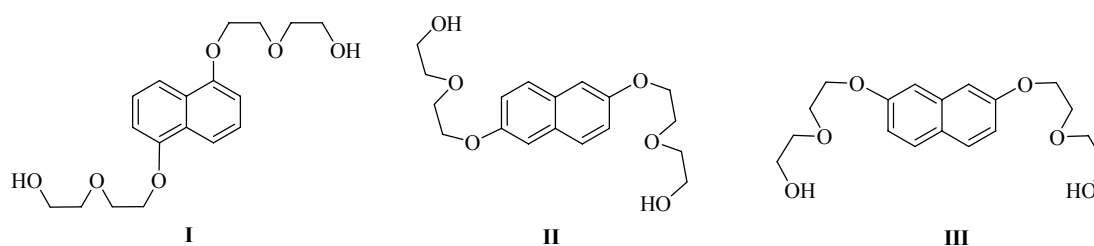


Figura 4.12.- Compostos aromàtics utilitzats per a l'obtenció de compostos d'inclusió amb els polígons moleculars ((**5aZ**)₂, (**5bZ**)₂)(·4PF₆·4OTf) i ((**5a'Z**)₂, (**5b'Z**)₂)(·8NO₃).

Per tal d'esbrinar la relació molar entre el receptor i el substrat, es va realitzar un estudi de l'estequiometria d'associació.

4.3.1.- DETERMINACIÓ DE L'ESTEQUIOMETRIA D'ASSOCIACIÓ

Una de les conseqüències de la incorporació dels diferents substrats dintre la cavitat d'aquest tipus de polígons moleculars és el canvi de color que es produeix, més o menys important, degut a la formació de bandes de transferència de càrrega.^{23,24}

Aquests interaccions receptor-substrat no solen tenir una contribució molt important en l'estabilitat dels agregats, però són molt útils per a l'estudi de les seves propietats mitjançant espectroscòpia UV-Vis,²⁵⁻²⁹ ja que la intensitat de la banda d'absorció és proporcional a la concentració del compost d'inclusió en solució segons la llei de Lambert-Beer. D'aquesta manera, és possible determinar magnituds tan importants com l'estequiometria d'associació entre el receptor i el substrat.

Abans d'abordar l'estudi de l'estequiometria d'associació mitjançant el mètode de Job (o de la variació continua)³⁰ es va comprovar que totes les espècies seguissin la llei de Beer en el rang de concentracions de treball.

Per un equilibri (intercanvi ràpid) on es forma un compost d'inclusió R_mS_n entre un receptor i un substrat:



la representació gràfica de la concentració del compost $[R_mS_n]$ (o qualsevol funció lineal que depengui de $[R_mS_n]$) en funció de x (fracció molar del substrat) dona lloc a una

corba amb un màxim situat a : $\frac{1}{m/n + 1}$ on $x = \frac{[S]_t}{[S]_t + [R]_t}$

Per tant, quan ens trobem en un cas d'estequiometria 1:1 el màxim apareix a $x = 0,5$ ($m = n = 1$), i en el cas que fos 1:2 ($m = 1, n = 2$), el màxim hauria d'estar a $x = 0,66$.

Experimentalment es mesura una propietat física, en el nostre cas l'absorció UV-Vis del compost d'inclusió a una longitud d'ona on aquesta absorció és màxima, d'una sèrie de solucions en què la concentració molar total és constant ($[R]_t + [S]_t = \text{constant}$), mentre que la relació $[S]_t/[R]_t$ varia lleugerament. Així es mesclen diferents volums de solucions de la mateixa concentració dels dos components de manera que el volum es manté sempre constant.

Es va utilitzar el polígon molecular de platí $(\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ com a receptor i el compost aromàtic \mathbf{III} com a substrat per a determinar l'estequiometria d'associació dels compostos supramoleculars de pal·ladi i platí descrits en aquest treball.

Es van preparar una sèrie de solucions amb una concentració total constant 2 mM ($[(\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3] + [\mathbf{III}] = \text{constant} = 2 \text{ mM}$) però amb diferents proporcions de substrat \mathbf{III} i receptor $(\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ i seguidament es varen enregistrar els espectres d'absorció UV-Vis.

En la figura 4.13 es representa l'absorbància del compost d'inclusió $\mathbf{14}$ ($(\mathbf{III})_2 \subset (\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$) a la longitud d'ona on aquesta absorció és màxima ($\lambda = 393 \text{ nm}$) en funció de la fracció molar de substrat \mathbf{III} . El màxim de la corba es troba situat aproximadament a fracció molar = 0,66, la qual cosa indica que l'estequiometria d'associació per aquest receptor supramolecular i el substrat naftalènic és 1:2.

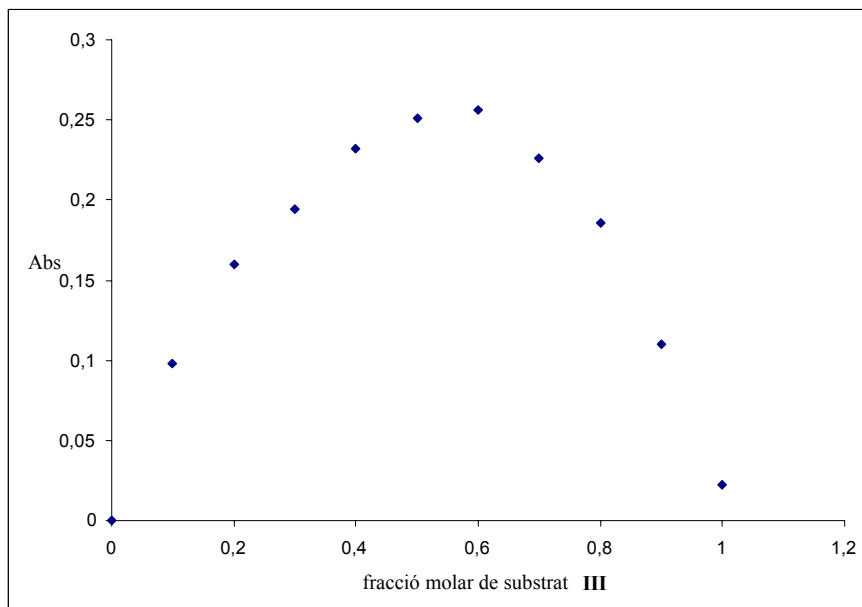


Figura 4.13.- Gràfica de Job per al sistema **14** $((\text{III})_2\text{C}(\text{5b}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3)$. El màxim de la corba està situat al voltant de $x = 0,66$.

4.3.2.- ESTUDI DELS COMPOSTOS D'INCLUSIÓ EN DISSOLVENT ORGÀNIC

Després de determinar l'estequiometria d'associació emprant el compost **14** (**(III)**₂·**(5b'Z)**₂·8NO₃), es va considerar que els altres receptors i substrats formarien compostos d'inclusió amb les mateixes característiques. Inicialment es va utilitzar com a medi de treball un dissolvent orgànic polar com l'acetonitril. En aquest cas era necessari utilitzar els polígons moleculars de Pd i Pt amb contraions hexafluorofosfat i triflat per assegurar la solubilitat de les espècies.

Així, l'addició de dos equivalents de substrat **I** a una solució 5 mM de **(5aZ)**₂·4PF₆·4OTf provoca, després de tractar amb ultrasons, un canvi de color de blau intens a verd degut segurament a l'establiment d'algun tipus d'interacció π-π entre host i guest que ocasiona l'aparició de bandes de transferència de càrrega.

Tot i així, l'espectre de RMN de ¹H del compost **6** (**(I)**₂·**(5aZ)**₂·4PF₆·4OTf) no mostra cap canvi respecte als espectres de RMN de ¹H del receptor i del substrat per separat.¹³

En estudiar, en les mateixes condicions, els substrats **II** i **III** amb el polígon molecular **(5aZ)**₂·4PF₆·4OTf es varen obtenir els compostos d'inclusió **7** (**(II)**₂·**(5aZ)**₂·4PF₆·4OTf) i **8** (**(III)**₂·**(5aZ)**₂·4PF₆·4OTf). Els espectres de RMN de ¹H van desvetllar petites variacions en els desplaçaments químics dels senyals de les espècies presents en tots dos casos. Els canvis més importants que s'observen són els desplaçaments a camps alts dels senyals aromàtics dels derivats naftalènics (Δδ = -0,15 ppm aproximadament de mitjana), mentre que en els senyals dels protons de les cadenes de poliéter no s'aprecien variacions significatives.

D'altra banda, els senyals corresponents al receptor metàl·lic resulten lleugerament afectats, en particular els protons H_β, H_{CH=} i H_{CH'=} del lligand nitrogenat que es desplacen a camps alts.

Tots aquests canvis són deguts a la inserció de la molècula-substrat en l'interior de la cavitat, i tenint en compte que depenen de la orientació de la molècula dintre d'aquesta, no tots els nuclis estaran igualment apantallats¹⁴ (figura 4.14).

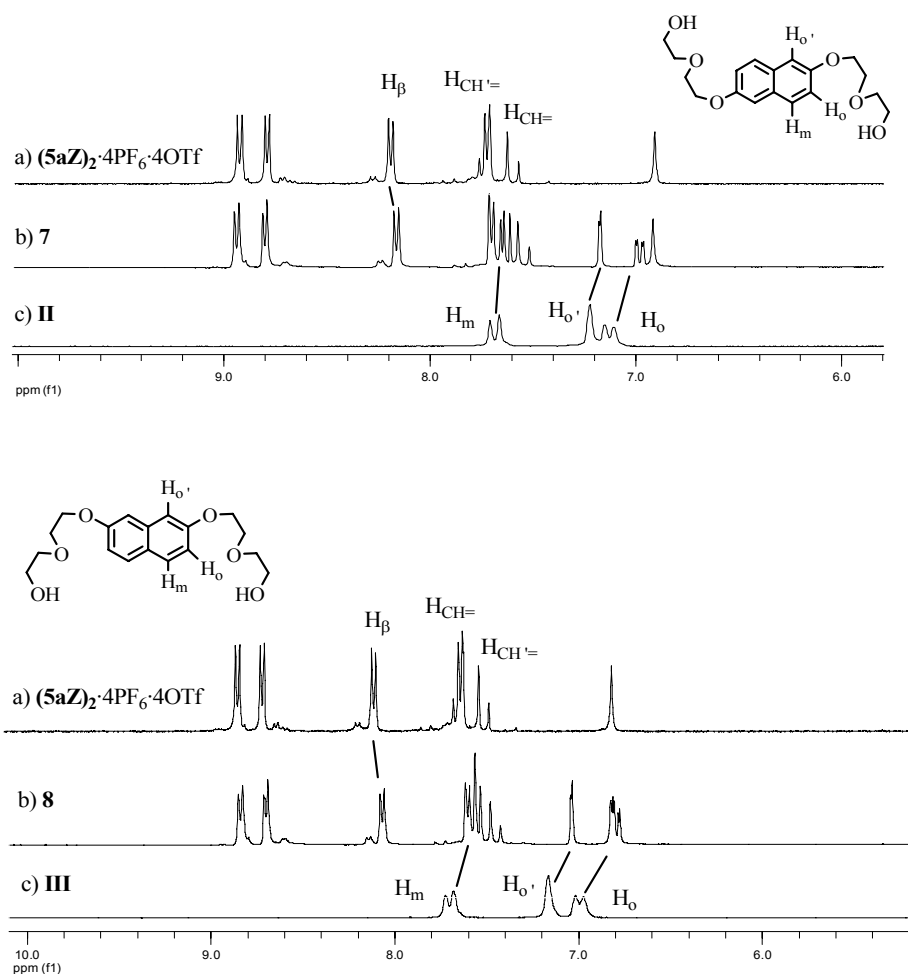


Figura 4.14.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ¹H en CD₃CN del receptor i dels substrats naftalènics en formar-se els compostos d'inclusió **7** (**II**)₂⊂(**5aZ**)₂·4PF₆·4OTf) (a dalt) i **8** (**III**)₂⊂(**5aZ**)₂·4PF₆·4OTf) (a baix).

Cal dir que, el fet que s'observin 4 senyals aromàtics (H_α, H_{α'}, H_β i H_{β'}) per al lligand nitrogenat **Z**, indica que l'equilibri inclusió-exclusió del substrat ha de ser ràpid en l'escala de temps de RMN.

Així doncs, analitzant els resultats obtinguts i davant la poca interacció que s'estableix entre receptor i substrat en dissolvents orgànics, es va pensar en intentar millorar la interacció entre substrat i receptor emprant les espècies supramoleculares solubles en aigua (medi més polar). En medi aquós, probablement, les forces hidrofòbiques podien provocar que l'equilibri d'associació entre el polígon molecular i l'espècie aromàtica rica en electrons estigués més desplaçat cap a la formació del compost d'inclusió.

4.3.3.- ESTUDI DELS COMPOSTOS D'INCLUSIÓ EN MEDI AQUÓS

En un primer moment es va utilitzar el polígon molecular de pal·ladi amb nitrat com a contraió. Quan s'addicionen 2 equivalents de substrat **I** a una solució aquosa 1 mM de $(\mathbf{5a}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ i es tracta la mescla amb ultrasons 2 hores aproximadament, s'observa un canvi de color de la solució de vermell clar a vermell fosc.

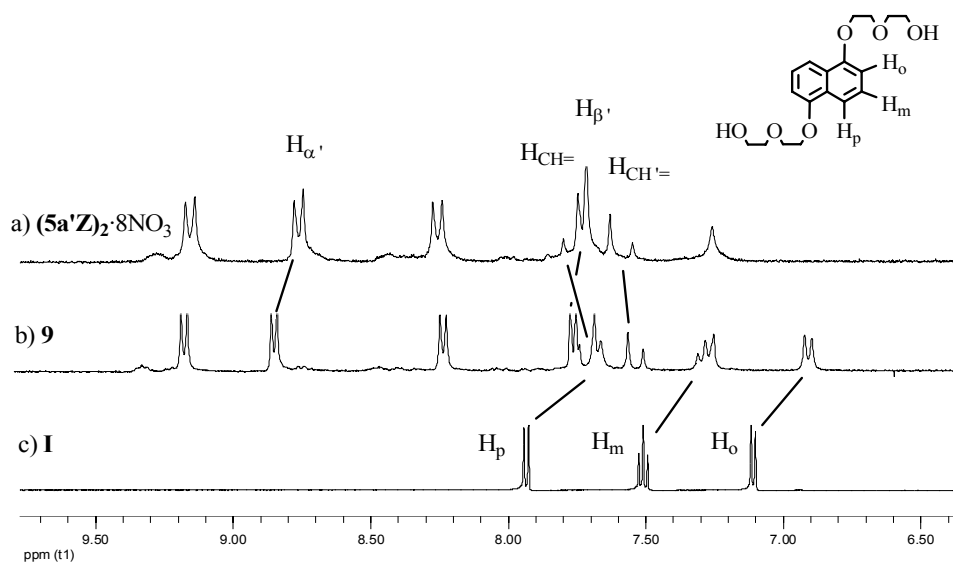


Figura 4.15.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ¹H en D₂O del receptor i el substrat naftalènic **I** en formar-se el compost d'inclusió **9** ($(\mathbf{I})_2 \subset (\mathbf{5a}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$).

A la figura 4.15 i a la taula 4.1 es poden observar variacions significatives en els desplaçaments dels senyals dels protons aromàtics de l'espècie **I**, degut a la seva incorporació a la cavitat π -deficient. La diferència de desplaçament químic en ppm dels protons de les cadenes de polièters no supera en cap cas els -0,12 ppm (taula 4.1).

Compost 9 , (I)		Compost 10 , (II)		Compost 11 , (III)	
$\Delta\delta H_p$	-0,27	$\Delta\delta H_m$	-0,54	$\Delta\delta H_m$	-0,25
$\Delta\delta H_m$	-0,23	$\Delta\delta H_{o'}$	-0,19	$\Delta\delta H_{o'}$	-0,21
$\Delta\delta H_o$	-0,20	$\Delta\delta H_o$	-0,32	$\Delta\delta H_o$	-0,24
H(polièters) màxim	-0,12		-0,12		-0,12

Taula 4.1.- Variacions en els desplaçaments químics dels senyals de RMN de ^1H dels substrats naftalènics.

Seguint la mateixa metodologia, quan s'afegeixen 2 equivalents dels substrats **II** i **III** a dues solucions aquoses 1 mM de $(\mathbf{5a'Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ respectivament, i després de deixar les mescles als ultrasons 2 hores, s'observen canvis de color en les solucions deguts a les bandes de transferència de càrrega que s'originen.

Per al compost d'inclusió **10** ($(\mathbf{II})_2 \subset (\mathbf{5a'Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$) s'aprecia un canvi de color vermell clar a vermell fosc, mentre que per al compost **11** ($(\mathbf{III})_2 \subset (\mathbf{5a'Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$), el canvi és de vermell clar a taronja. Aquests canvis ens indiquen que hi ha algun tipus d'interacció receptor-substrat.

L'espectre de RMN de ^1H del compost d'inclusió **10** ($(\mathbf{II})_2 \subset (\mathbf{5a'Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$) mostra variacions de desplaçament químic dels senyals dels protons aromàtics del substrat, superiors a les descrites per al compost **9** (taula 4.1). Aquest resultat és indicatiu de l'existència de interaccions π - π més fortes receptor-substrat que poden ser degudes a la diferent disposició del compost naftalènic **II** dintre la cavitat. Al mateix temps es podrien establir interaccions C-H \cdots O entre els $H_{\alpha'}$ de l'anell piridínic unit al metall i un o varis àtoms d'oxigen de la cadena de polièter. Aquestes darreres interaccions explicarien, també, els desplaçaments a camps baixos dels senyals $H_{\alpha'}$ de les piridines unides al metall.

A la figura 4.16 es poden observar les variacions de desplaçament químic dels protons per al compost d'inclusió **11** ($(\text{III})_2\text{C}(\text{5a}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$) comparades amb les de les espècies lliures.

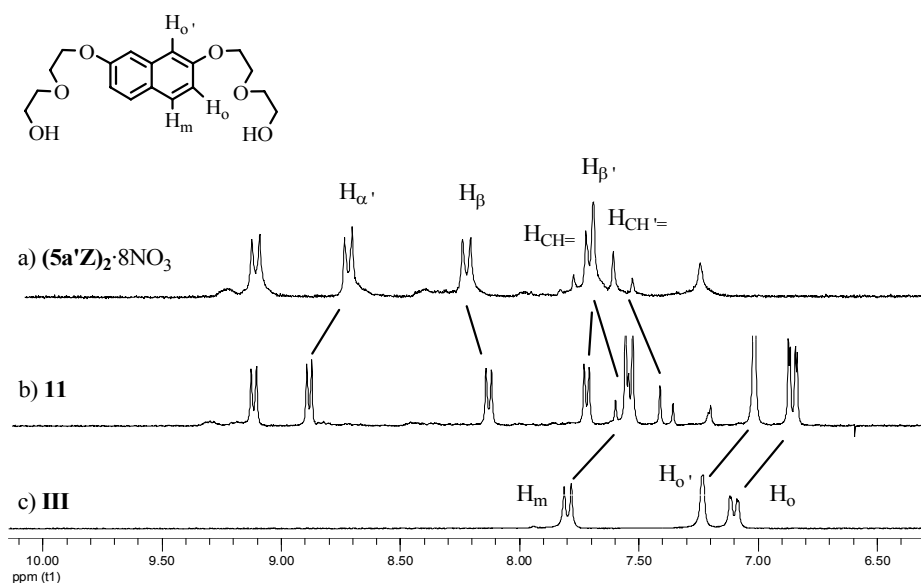


Figura 4.16.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^1H en D_2O del receptor i el substrat naftalènic **III** en formar-se el compost d'inclusió **11** ($(\text{III})_2\text{C}(\text{5a}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$).

Les majors diferències les trobem novament als senyals aromàtics del substrat **III**. Respecte als senyals dels protons de les cadenes de polièters, la variació màxima es troba al voltant de $-0,12$ ppm (taula 4.1).

Finalment es varen estudiar els processos de reconeixement molecular utilitzant el polígon molecular de platí $(\text{5b}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ i els substrats **I**, **II** i **III**.

Quan s'addicionen 2 equivalents de substrat **I**, **II** i **III** respectivament, a tres solucions aquoses $3,45$ mM de $(\text{5b}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ i es deixen les mescles als ultrasons 4 hores aproximadament, s'observen els següents canvis de color; de vermell clar a vermell fosc **12** ($(\text{I})_2\text{C}(\text{5b}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$), de vermell clar a taronja **13** ($(\text{II})_2\text{C}(\text{5b}'\text{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$) i de vermell clar a

groc **14** (**(III)**₂⊂(**5b'Z**)₂·8NO₃). Novament es pot concloure que s'estableix una interacció entre receptor i substrat.

En els espectres de RMN de ¹H d'aquests nous compostos d'inclusió, podem observar els desplaçaments químics dels senyals del substrat i el receptor. Les variacions dels diferents substrats utilitzats s'indiquen en la taula 4.2.

Compost 12 , (I)		Compost 13 , (II)		Compost 14 , (III)	
ΔδH _p	-0,61	ΔδH _m	-0,52	ΔδH _m	-0,53
ΔδH _m	-0,53	ΔδH _{o'}	-0,42	ΔδH _{o'}	-0,44
ΔδH _o	-0,46	ΔδH _o	-0,78	ΔδH _o	-0,55
H(polièters) màxim	-0,3		-0,25		-0,22

Taula 4.2.- Variacions en els desplaçaments químics del senyals de RMN de ¹H dels substrats naftalènics.

En la figura 4.17 es mostra, com a exemple, l'espectre de RMN de ¹H del compost d'inclusió **14** (**(III)**₂⊂(**5b'Z**)₂·8NO₃) així com també les dues espècies que el formen, el receptor (**5b'Z**)₂·8NO₃ i el substrat **III** lliures.

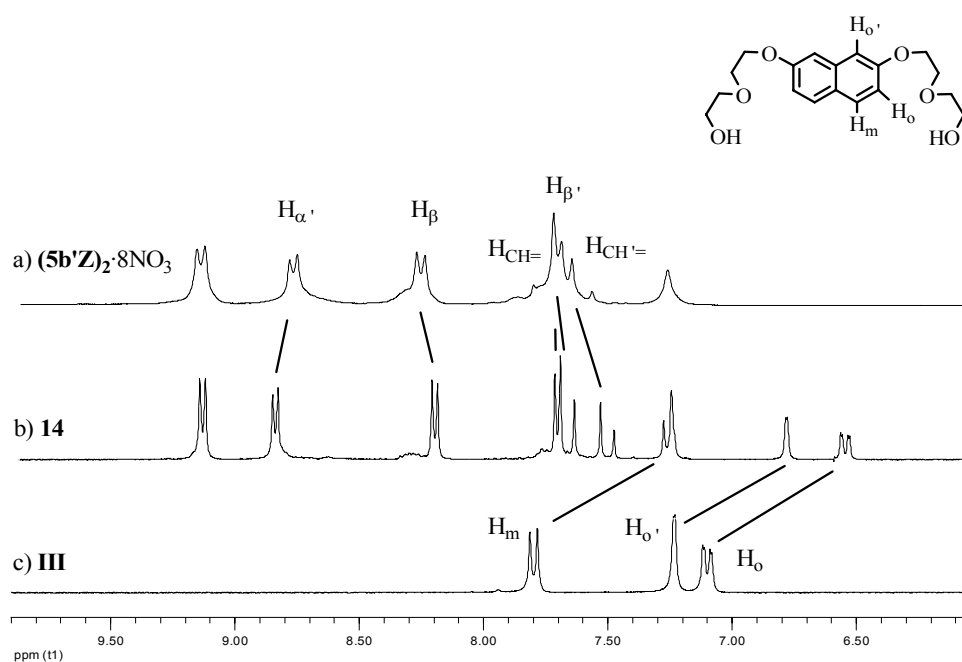


Figura 4.17.- Canvis observats en alguns dels senyals de RMN de ^1H en D_2O del receptor i el substrat naftalènic **III** en formar-se el compost d'inclusió **14** ($(\text{III})_2 \subset (\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$).

Si comparem aquests valors amb els obtinguts en els processos de reconeixement molecular amb el polígon molecular de pal·ladi $(\mathbf{5a}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ es pot observar com les variacions dels desplaçaments químics dels senyals del substrat són més grans en el cas dels compostos d'inclusió de platí.

Aquest fet pot ser degut a la menor labilitat de l'enllaç Pt-N respecte al Pd-N. Així, la menor cinètica destrucció/formació del receptor de platí $(\mathbf{5b}'\mathbf{Z})_2 \cdot 8\text{NO}_3$ podria alterar l'equilibri ràpid inclusió-exclusió del substrat, permetent que la interacció polígon molecular-substrat fos més important i proporcionant uns apantallaments majors dels protons dels compostos aromàtics derivats del naftalè usats en aquest treball.

4.4.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Bernardo, A. R.; Lu, T. B.; Cordova, E.; Zhang, L. T.; Gokel, G. W.; Kaifer, A. E. *Chemical Communications* **1994**, 529-530.
- (2) Gunter, M. J.; Johnston, M. R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions I* **1994**, 1009-1018.
- (3) Schenning, A. P. H. J.; Debruin, B.; Rowan, A. E.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Nolte, R. J. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **1995**, 34, 2132-2134.
- (4) Cabezon, B.; Cao, J. G.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chemistry a European Journal* **2000**, 6, 2262-2273.
- (5) Tseng, H. R.; Vignon, S. A.; Celestre, P. C.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chemistry a European Journal* **2003**, 9, 543-556.
- (6) Nelson, A.; Belitsky, J. M.; Vidal, S.; Joiner, C. S.; Baum, L. G.; Stoddart, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 11914-11922.
- (7) Fujita, M. *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 417-425.
- (8) Fujita, M.; Ogura, K. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 148, 249-264.
- (9) Wurthner, F.; You, C. C.; Saha-Moller, C. R. *Chemical Society Reviews* **2004**, 33, 133-146.
- (10) Chas, M.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 3119-3122.
- (11) Chas, M.; Pia, E.; Toba, R.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 6117-6119.
- (12) Chas, M.; Abella, D.; Blanco, V.; Pia, E.; Blanco, G.; Fernández, A.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Chemistry a European Journal* **2007**, 13, 8572-8582.
- (13) Blanco, V.; Chas, M.; Abella, D.; Pia, E.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Organic Letters* **2008**, 10, 409-412.
- (14) Blanco, V.; Chas, M.; Abella, D.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 13978-13986.

- (15) Peinador, C.; Blanco, V.; Quintela, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 920-921.
- (16) Drew, H. D. K.; Pinkard, F. W.; Preston, G. H.; Wardlaw, W. *Journal of the Chemical Society* **1932**, 1895-1909.
- (17) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Chemistry Letters* **1991**, 1031-1032.
- (18) Foucher, D. A.; Macartney, D. H.; Warrack, L. J.; Wilson, J. P. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 3425-3432.
- (19) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5645-5647.
- (20) Yoshizawa, M.; Nagao, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5383-5388.
- (21) Yoshizawa, M.; Nakagawa, N.; Kumazawa, K.; Nagao, M.; Kawano, M.; Ozeki, T.; Fujita, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 1810-1813.
- (22) Amabilino, D. B.; Anelli, P. L.; Ashton, P. R.; Brown, G. R.; Cordova, E.; Godinez, L. A.; Hayes, W.; Kaifer, A. E.; Philp, D.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; Williams, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11142-11170.
- (23) Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Boyd, S. E.; Brown, C. L.; Gillard, R. E.; Kocian, O.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 26-37.
- (24) Ballardini, R.; Balzani, V.; Gandolfi, M. T.; Prodi, L.; Venturi, M.; Philp, D.; Ricketts, H. G.; Stoddart, J. F. *Angewandte Chemie-International Edition* **1993**, *32*, 1301-1303.
- (25) Venturi, M.; Dumas, S.; Balzani, V.; Cao, J. G.; Stoddart, J. F. *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 1032-1037.
- (26) Raymo, F. M.; Houk, K. N.; Stoddart, J. F. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 6523-6528.
- (27) Strong, R. L. *Intermolecular Forces*; Pullman, B., Ed.; D. Reidel: Dordrecht, **1981**.

- (28) Morokuma, K. *Accounts of Chemical Research* **1977**, *10*, 294-300.
- (29) Claverie, P. *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*; Pullman, B., Ed.; Wiley: Chichester, **1978**.
- (30) Job, P. *Annales De Chimie France* **1928**, *9*, 113-203.

Capítol 5.- Síntesi de metal·lomacrocicles amb unitats

Pd al·lil

5.1.- INTRODUCCIÓ

Al llarg d'aquest treball s'ha descrit la síntesi de subunitats orgàniques i organometàl·liques aptes per a combinar-se amb diferents complexos planoquadrats de pal·ladi i platí amb lligands quelat nitrogen o fòsfor donadors, mitjançant processos d'autoassemblatge.

Inicialment es van obtenir polígons moleculars amb subunitats orgàniques (lineal **A** i angular **Z**) amb característiques apropiades per a ser emprats en processos de reconeixement molecular (capítol 3 i capítol 4). Seguidament es van orientar els esforços cap a l'obtenció de subunitats organometàl·liques de Au(I) amb l'objectiu d'obtenir espècies supramoleculares heterometàl·liques amb noves propietats, com a resultat de la seva combinació amb cantonades planoquadrades de pal·ladi i platí.

Així doncs, les subunitats que conferien en major grau les característiques a les espècies supramoleculares finals eren les subunitats orgàniques o organometàl·liques, deixant el complex planoquadrat de pal·ladi i platí, únicament, com a peça necessària en la reacció d'autoassemblatge.

Amb la intenció d'aconseguir entitats supramoleculares on les subunitats angulars metàl·liques aportessin altres propietats es va pensar en emprar cantonades planoquadrades de pal·ladi, amb un lligand al·lilic, en comptes del lligands bidentats amb àtoms de nitrogen o fòsfor. Cal destacar que en la bibliografia no es descriuen exemples de cantonades organometàl·liques d'aquest tipus que formin part d'un metal·lomacrocicle supramolecular.

És important comentar que la química dels complexos al·lilics (η^3) de pal·ladi ha estat molt estudiada ja que aquests complexos s'utilitzen com a precursors o catalitzadors en varis processos catalítics.¹ Concretament els complexos catiònics η^3 -al·lilics han estat extensament investigats ja que són intermedis molt importants en el procés d'alquilació al·lilica asimètrica.²

Per tal d'emprar unitats pal·ladi al·lil en reaccions d'autoassemblatge es va pensar en la utilització de lligands orgànics ambidentats, és a dir, lligands amb dos àtoms donadors diferents.

Cal dir que en la bibliografia es troba encara un nombre bastant limitat de treballs³⁻⁹ on aquest tipus de lligands no simètrics (majoritàriament són lligands ambidentats nitrogen i oxigen donadors) s'utilitzen directament com a subunitats en processos d'autoassemblatge. La construcció d'aquest tipus de metal·lomacrocicles presenta problemes, principalment, per la possibilitat que tenen aquests lligands de generar mescles d'isòmers, degut a la diferent connectivitat que presenten, i que té com a conseqüència la dificultat d'aïllar els productes en estat pur.⁵

A tall d'exemple, *Mukherjee i col·laboradors*⁵ descriuen un triangle molecular sintetitzat a partir d'un lligand ambidentat i la cantonada planoquadrada $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2$. Tot i que es poden generar diferents espècies únicament s'observa la formació del triangle molecular més simètric (figura 5.1).

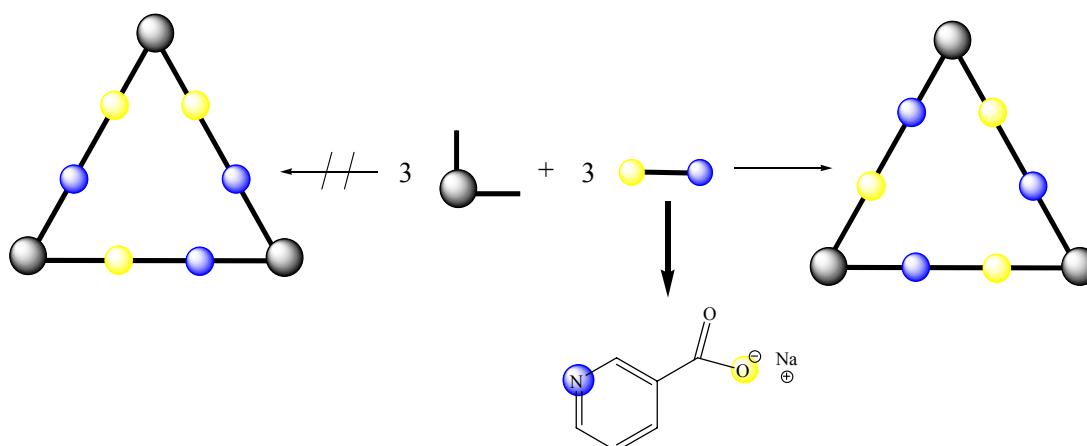


Figura 5.1.- Triangle molecular sintetitzat per *Mukherjee i col·laboradors*.⁵

Altres lligands ambidentats que han estat utilitzats recentment en processos d'autoassemblatge són compostos orgànics amb grups piridina units a àtoms de fòsfor, és a dir, espècies donadores amb àtoms de nitrogen i fòsfor.

Dintre aquest apartat es troben els treballs duts a terme per *Reek i col·laboradors*.¹⁰⁻¹³ En ells, i amb la intenció d'evitar mescles de productes, s'ha seguit una estratègia alternativa, és a dir, en comptes de fer reaccionar directament les subunitats individuals, el camí de

síntesi emprat ha estat unir el lligand ambidentat primerament a un centre metàl·lic per un dels dos àtoms donadors (nitrogen), deixant el segon punt d'unió (fòsfor) lliure per a coordinar una altra subunitat.

Per exemple, han dissenyat i sintetitzat unitats porfiríniques, a les quals han coordinat selectivament els lligands ambidentats pels àtoms de nitrogen. La posterior reacció amb $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ha donat lloc a la formació dels metal·locicles que es mostren a la figura 5.2, gràcies a la coordinació dels àtoms de fòsfor a l'àtom de rodi.

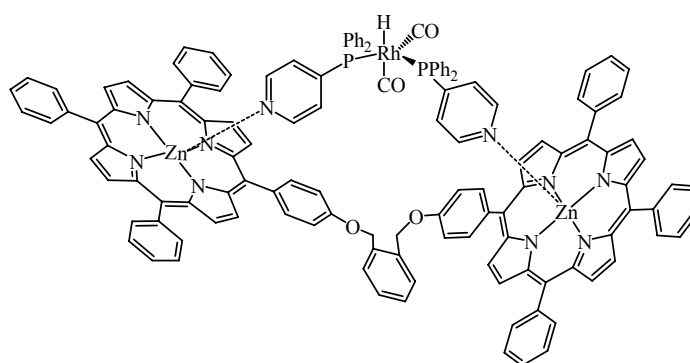
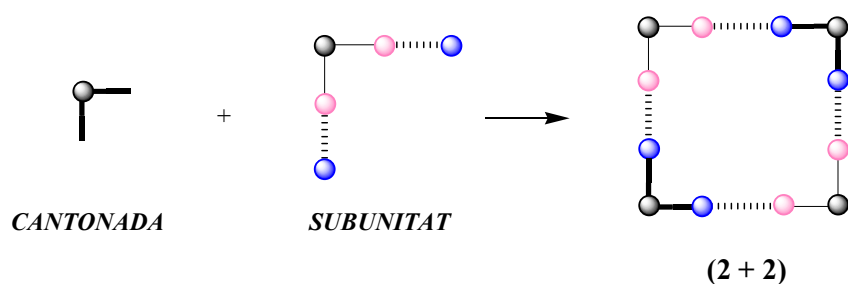


Figura 5.2.- Metal·lomacrocicle heterometàl·lic sintetitzats per Reek i col·laboradors.^{14,15}

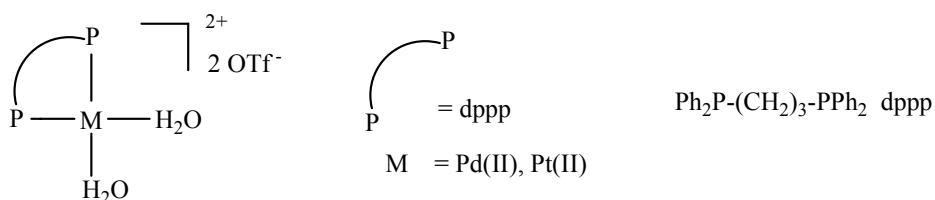
Així, amb la intenció d'obtenir espècies supramoleculares amb característiques apropiades per ser assajades en processos catalítics, es va pensar, tal com s'ha indicat anteriorment, en sintetitzar nous metal·lomacrocicles supramoleculares amb fragments Pd-al·lil.

Per això ha estat necessària la síntesi de les subunitats angulars organometàl·liques derivades de lligands ambidentats, que en reaccionar amb compostos amb geometria planoquadrada, "cantonades", permetessin obtenir metal·lomacrocicles de geometria pseudoquadrada (esquema 5.1).



Esquema 5.1.

Les cantonades utilitzades en aquest apartat són els compostos planoquadrats utilitzats en el capítol 3 (apartat 3.3): espècies de Pd(II) i Pt(II) amb fórmula general $[M(H_2O)_2(dppp)](OTf)_2$ ($M = Pd, Pt$) (esquema 5.2).



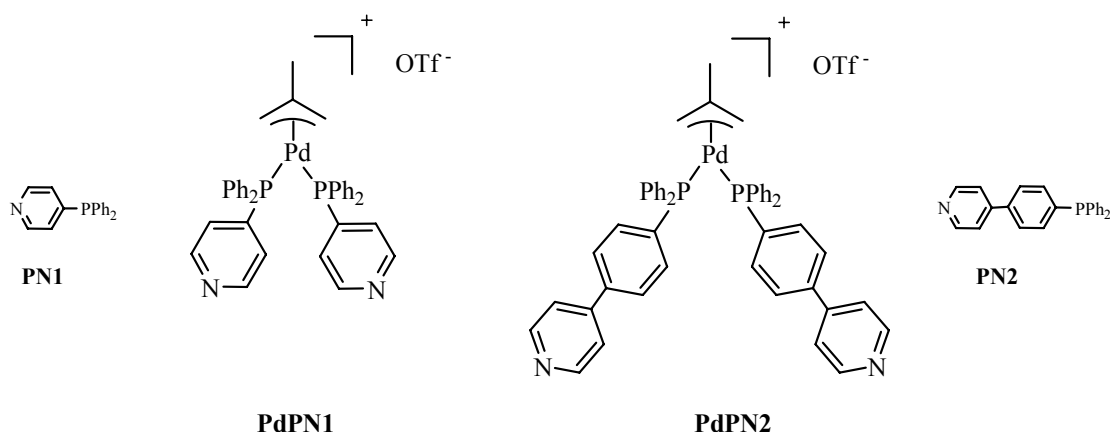
4a : $M = Pd, PP = dppp$

4b: $M = Pt, PP = dppp$

Esquema 5.2.

5.2.- SÍNTESI DE LES SUBUNITATS ANGULARS DE Pd AL·LIL PER A LA FORMACIÓ DE METAL·LOMACROCICLES

Les subunitats angulars que s'han emprat per obtenir els macrocicles supramoleculars són compostos planoquadrats de pal·ladi amb un lligand al·lílic (η^3 -2-Me-C₃H₄) i que presenten en l'esfera de coordinació del centre metàl·lic dos lligands ambidentats units per l'àtom de fòsfor, deixant dos àtoms de nitrogen aptes per a coordinar-se a un altre centre metàl·lic (esquema 5.3). Cal dir que seguint amb el tipus de les subunitats descrites en aquesta memòria, es van escollir lligands ambidentats on el nitrogen donador formés part d'un anell piridina i l'àtom de fòsfor d'una fosfina. Pel que fa el disseny del nou lligand ambidentat **PN2**, la idea fou incorporar un espaiador rígid entre la piridina i la fosfina amb la intenció de poder obtenir macrocicles supramoleculars menys congestionats i amb una cavitat interior més gran.



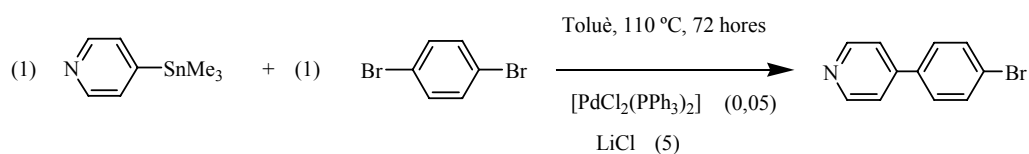
Esquema 5.3.

Així doncs, per tal de sintetitzar les subunitats angulars (esquema 5.3), abans s'han d'obtenir els lligands ambidentats **PN1** i **PN2**. El lligand 4-piridildifenilfosfina (**PN1**) ja havia estat sintetitzat tal com es descriu en la bibliografia,^{16,17} i utilitzat en el nostre grup de recerca per a la síntesi de dendrímers amb esquelet carbosilà i diferents capes metàl·liques.^{18,19}

Tanmateix, la síntesi del lligand ambidentat **PN2** (4-(4-piridil)fenildifenilfosfina) es descriu per primera vegada en aquesta memòria.

Per tal d'obtenir el lligand ambidentat **PN2** era necessari, primerament, sintetitzar el compost 4-(4-piridil)bromobenzè. Després de consultar la bibliografia recent, es va provar el mètode basat en l'acoblament creuat de *Suzuki* entre diferents compostos borònics derivats de la 4-piridina,^{20,21} i el 1,4-dibromobenzè. En cap dels intents es va poder aconseguir aïllar el compost bromat pur, ja que resultava impurificat amb compostos alifàtics que interferien en la reacció de formació de la fosfina. A més, s'obtenien quantitats importants dels productes 4,4'-bipiridina i 1,4-bis(4-piridil)benzè.

Així doncs, després de l'experiència adquirida al llarg d'aquest treball, es va optar per utilitzar l'acoblament creuat d'*Stille*. Una vegada s'ha obtingut el trimetil(4-piridil)estany en forma d'oli, seguint la metodologia ja descrita en el capítol 2 d'aquest treball, el següent pas consisteix en dur a terme l'acoblament per tal d'aconseguir el 4-(4-piridil)bromobenzè. Per tant, es dissol el trimetil(4-piridil)estany en toluè i s'addicionen les quantitats molars apropiades de 1,4-dibromobenzè, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ i LiCl (proporció molar 1:1:0,05:5 respectivament) i s'escalfa la mescla a 110 °C durant 72 hores (esquema 5.4). Passat aquest temps, el tractament habitual de la suspensió i la posterior purificació per sublimació a 70 °C permet l'obtenció del producte pur amb un rendiment baix (25%).



Esquema 5.4.

Una vegada es disposa del compost $NC_5H_4C_6H_4Br$, es procedeix a sintetitzar la fosfina. Així doncs, es dissol el compost bromat en thf a -78 °C i s'hi addiciona una solució de *n*-BuLi (1,6 M) en hexà. Després de deixar la mescla, color daurat, en agitació constant durant 1 hora, es deixa evolucionar fins a -30 °C. Seguidament es torna a refredar la solució

fins a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'hi addiciona la quantitat equimolar de PPh_2Cl . Una vegada a temperatura ambient es concentra a sequedat la suspensió i s'extreu amb CH_2Cl_2 . Després de purificar per cromatografia en columna, s'obté un sòlid de color blanc amb un rendiment del 40%.

El compost ambidentat **PN2** ha estat caracteritzat mitjançant RMN de ^1H , ^{31}P , IR, espectrometria de masses MALDI-TOF i anàlisi elemental. A tall d'exemple la figura 5.3 mostra l'espectre de RMN de ^{31}P en CDCl_3 .

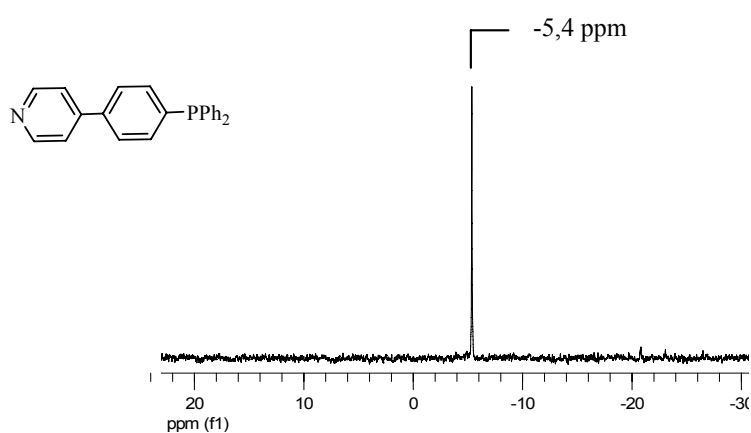
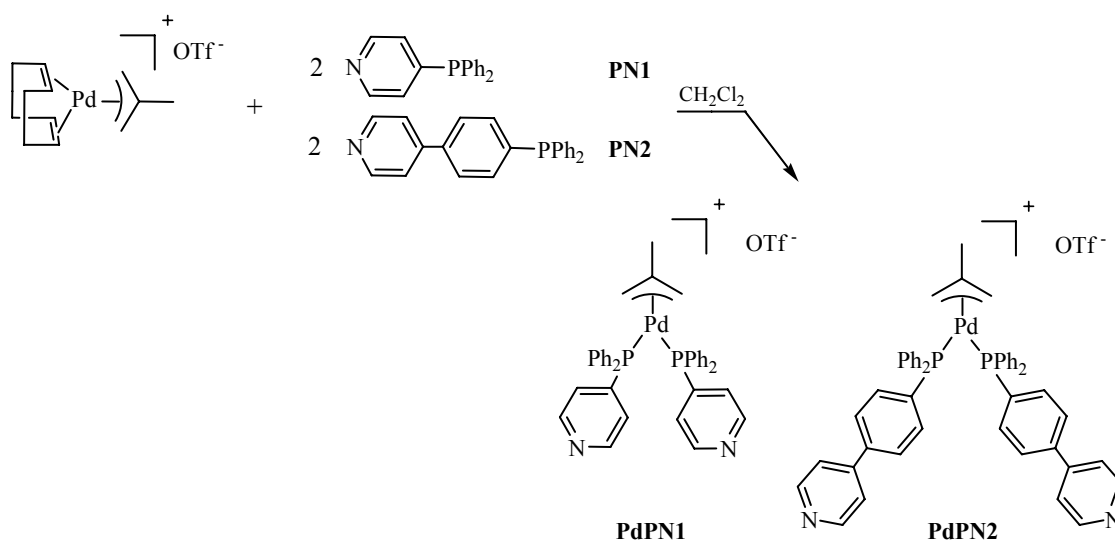


Figura 5.3.- Espectre de RMN de ^{31}P en CDCl_3 del lligand ambidentat **PN2**.

L'obtenció de les subunitats angulars organometàl·liques (representades a l'esquema 5.3) té lloc addicionant a una solució del lligand ambidentat corresponent (**PN1** o **PN2**) en CH_2Cl_2 , a temperatura ambient, la quantitat estequiomètrica de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{COD})](\text{OTf})$ (esquema 5.5).



Esquema 5.5.

El seguiment de la reacció per RMN de ³¹P permet comprovar la coordinació del lligand. En tots els casos, l'aparició d'un únic senyal a desplaçaments més alts respecte el lligand lliure confirma la coordinació d'aquest al centre metàl·lic de pal·ladi mitjançant l'àtom de fòsfor, tal com es mostra en la figura 5.4 per al compost **PdPN2**.

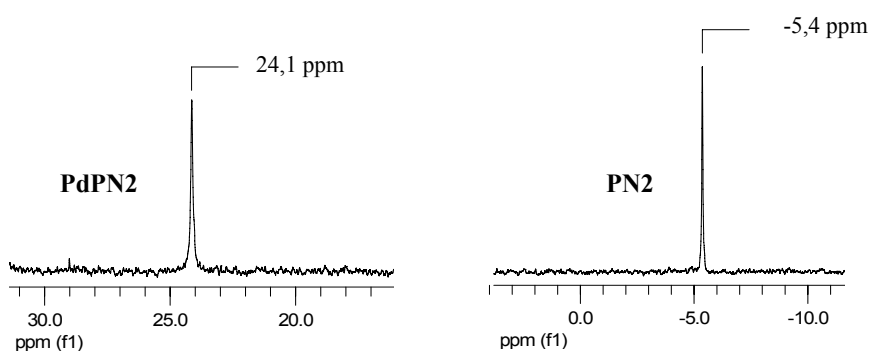


Figura 5.4.- Espectre de RMN de ³¹P del lligand **PN2** i formant part de la subunitat **PdPN2**.

Finalitzada la reacció es concentra la solució i s'hi addiciona èter per induir la precipitació del sòlid desitjat. Les dues subunitats angulars s'obtenen amb rendiments que es troben al voltant del 75%.

Les subunitats angulars **PdPN1** i **PdPN2** s'han caracteritzat mitjançant les tècniques habituals.

En l'espectre de RMN de ^1H de la subunitat **PdPN1** (figura 5.5) en acetona- d_6 s'observen els senyals dels protons H_α , H_β i els del grup PPh_2 , així com els senyals dels protons del grup al·lil.

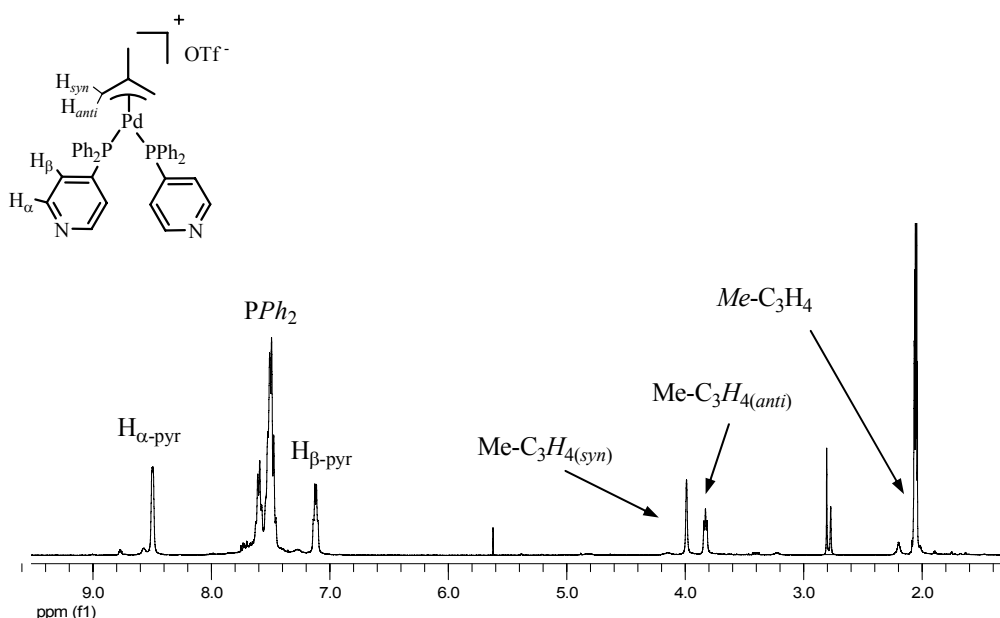


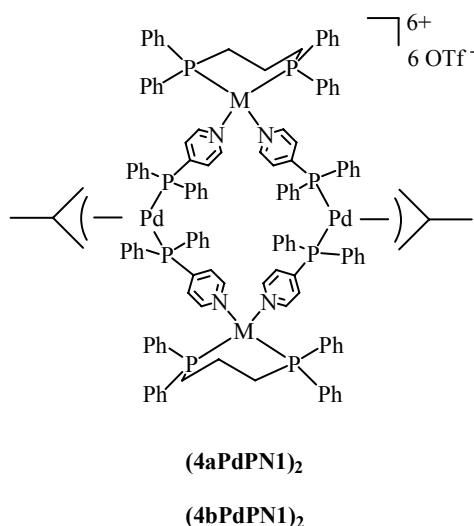
Figura 5.5.- Espectre de RMN de ^1H en acetona- d_6 de la subunitat angular **PdPN1**.

L'espectre de RMN de ^1H de l'espècie **PdPN2** és anàleg al del compost **PdPN1**.

Cal dir que no s'observen variacions significatives dels senyals dels protons dels lligands ambidentats en enllaçar-se als àtoms de pal·ladi.

5.2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES AMB UNITATS Pd AL·LIL

Després de sintetitzar i caracteritzar les unitats individuals (cantonades i subunitats angulars organometàl·liques) necessàries per a la construcció dels metal·locicles va arribar el moment de combinar aquests fragments per a dur a terme reaccions d'autoassemblatge. La combinació de les diferents cantonades (**4a** i **4b**) amb la subunitat angular (**PdPN1**) en proporció molar (1:1) va donar lloc a la formació dels metal·lomacrocicles (2 + 2) esperats (esquema 5.6).



Esquema 5.6.

Cal comentar que les reaccions d'autoassemblatge amb la subunitat angular **PdPN2** van donar mesclades de productes intractables que no es van poder caracteritzar.

El primer assaig d'autoassemblatge es va realitzar amb la subunitat **PdPN1** i la cantonada $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4a**) en CH_2Cl_2 a temperatura ambient. Transcorregudes dues hores, s'enregistrà un espectre de RMN de ^{31}P de control i es van observar dos únics senyals amb desplaçaments químics diferents als de les subunitats

inicials (figura 5.6). Així es va pensar en la formació exclusiva d'una espècie. La reacció anàloga amb la cantonada $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4b**) va donar un resultat anàleg.

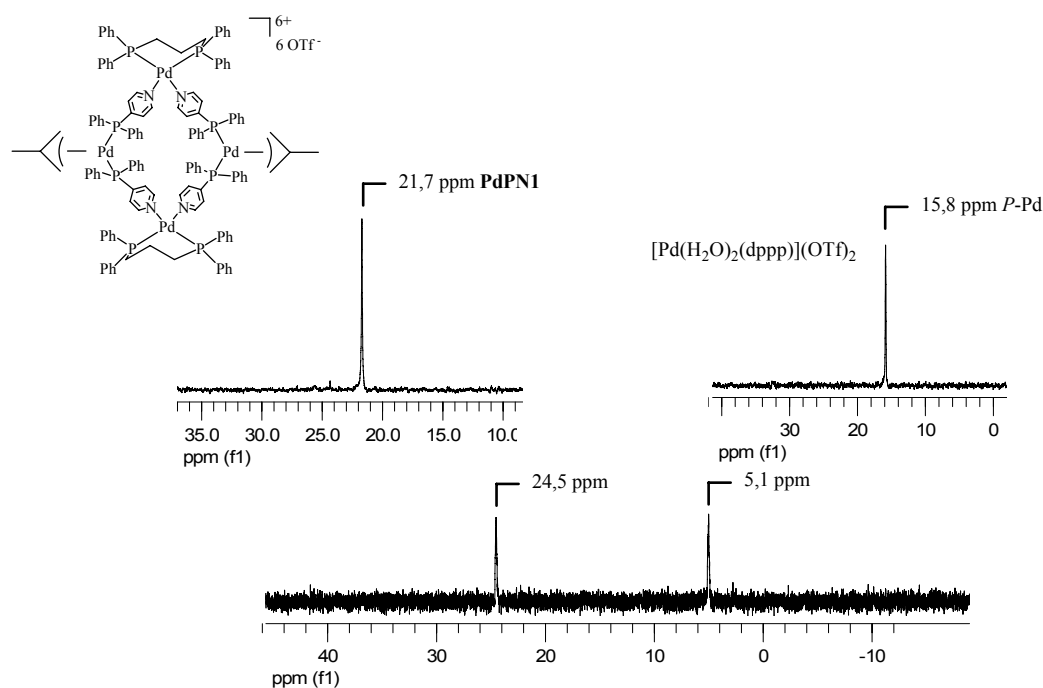


Figura 5.6.- Espectre de RMN de ^{31}P de control de l'espècie $(\mathbf{4aPdPN1})_2$ comparat amb el de les subunitats **4a** i **PdPN1**.

Seguidament es va induir la precipitació dels sòlids i aquests es van caracteritzar per RMN de ^1H i ^{31}P verificant amb aquestes tècniques la formació d'un sol producte en els dos casos.

Els desplaçaments químics de RMN de ^{31}P per als àtoms de fòsfor units a Pd o Pt segueixen la mateixa tendència que en altres compostos on es forma un enllaç M-N (M = Pd, Pt), de manera que es desplacen cap a camps més alts respecte al senyal de la cantonada de partida.^{22,23}

En els espectres de RMN de ^1H enregistrats en CDCl_3 , s'observa un senyal per a cadascun dels protons α i β del grup piridina. Els senyals dels protons α apareixen

desplaçats cap a camps més baixos respecte als de la subunitat lliure a causa de la coordinació del nitrogen de la piridina als centres de pal·ladi i platí.

Altres senyals de RMN de ^1H dels macrocicles presenten un comportament similar, és a dir, es troben desdoblats com és el cas dels senyals dels protons dels grups CH_2 de la difosfina dppp, on s'observen 2 senyals diferents per a cada un dels protons dels CH_2 no equivalents (H_A , H_X , H_1 , H_2). Pel que fa referència als senyals del fragment al·lílic, s'observen 3 senyals corresponents als protons *syn*, *anti* i al grup metil. Aquestes assignacions s'han dut a terme mitjançant la realització d'espectres bidimensionals de RMN COSY ^1H - ^1H i HSQC ^1H - ^{13}C , juntament amb la informació proporcionada per l'espectre de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. La figura 5.7 mostra l'espectre de RMN de ^1H en CDCl_3 , a temperatura ambient, per a l'espècie $(4\text{aPdPN1})_2$.

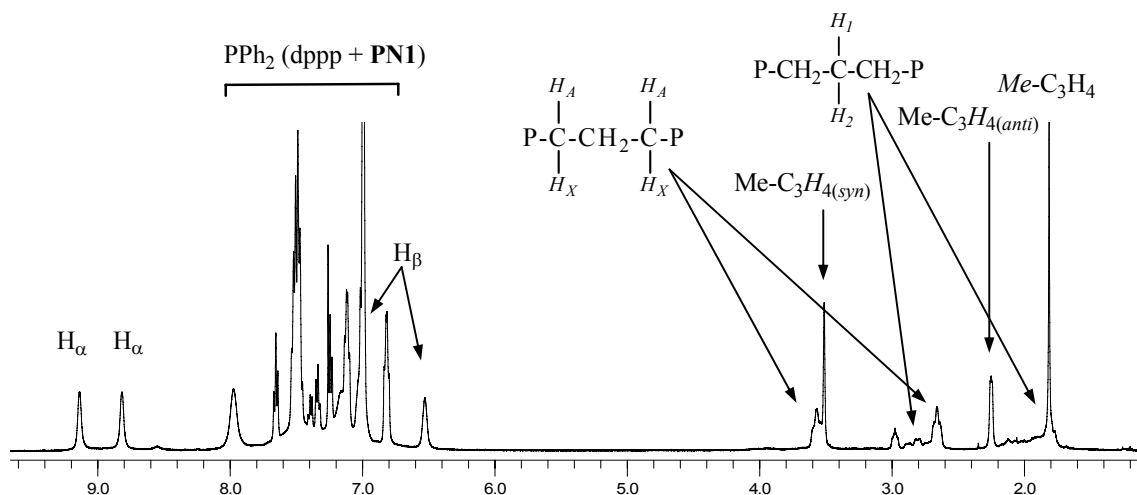


Figura 5.7.- Espectre de RMN de ^1H en CDCl_3 de l'espècie $(4\text{aPdPN1})_2$.

Per tal d'entendre la pèrdua de simetria que es produeix com a conseqüència de l'elevada rigidesa del sistema format, es va realitzar la modelització molecular del compost $(4\text{aPdPN1})_2$ mitjançant el programa Spartan 06v1.03. Una vegada optimitzada l'estructura es comprova com els dos centres de pal·ladi enllaçats al grup al·lil se situen fora del pla format per les dues cantonades de pal·ladi (figura 5.8). Aquest fet provoca que els dos

protons α i β de la piridina i els protons de la dppp situats per sobre i per sota del pla de les cantonades, deixin de ser equivalents.

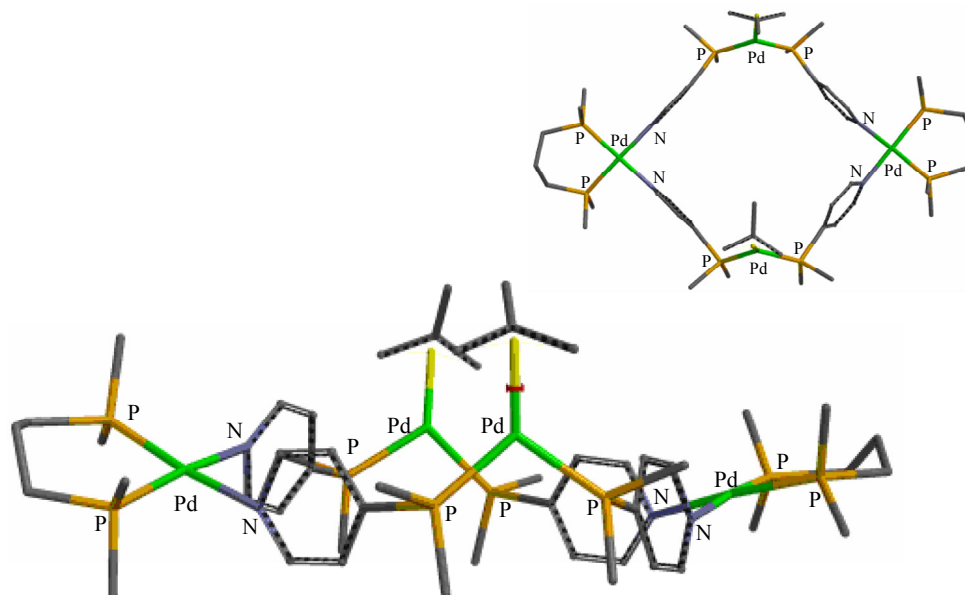


Figura 5.8.- Estructura optimitzada de l'espècie $(4aPdPN1)_2$, es representen la molècula sense els grups fenils.

Cal destacar que l'espectrometria de masses ESI-FT-ICR d'alta resolució ha permès identificar sense ambigüitats les espècies supramoleculares obtingudes.

Així doncs, ha estat possible obtenir els espectres ESI-FT-ICR tant de l'espècie amb cantonada de pal·ladi com la de platí. En els dos casos s'observen com a pics més intensos els corresponents als senyals del macrocicle mono i doblement carregat $[(2 + 2)-(OTf)]^{1+}$ i $[(2 + 2)-2(OTf)]^{2+}$ degut a la pèrdua d'un i dos anions triflat respectivament. A tall d'exemple la figura 5.9 mostra l'espectre de masses del compost $(4aPdPN1)_2$. En aquest cas el pic corresponent a l'espècie doblement carregada apareix superposat amb l'espècie binuclear oberta $[Pd_2(dppp)(\eta^3\text{-}2\text{-Me-C}_3\text{H}_4)(PN1)_2(OTf)_2]^+$.

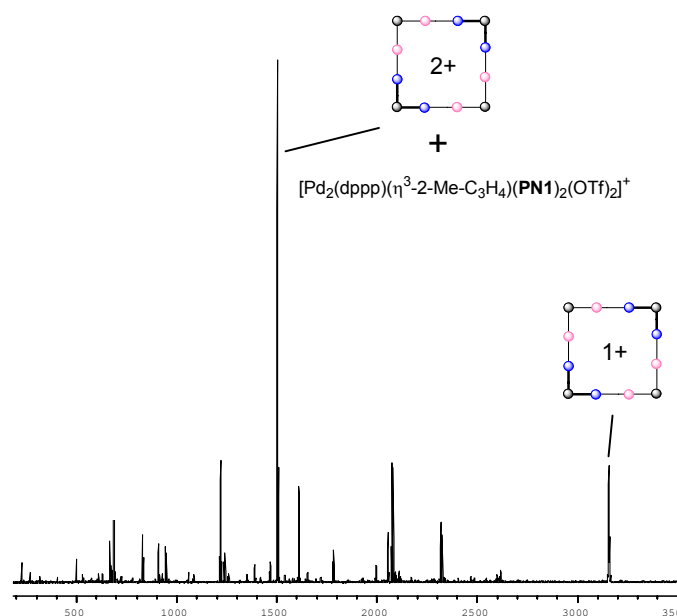
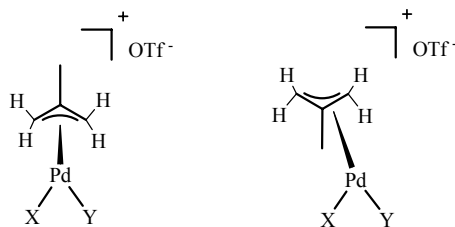


Figura 5.9.- Espectre de masses ESI(+) d'alta resolució del compost $(4\text{aPdPN1})_2$.

5.2.2.- ESTUDI DEL COMPORTAMENT DINÀMIC EN SOLUCIÓ

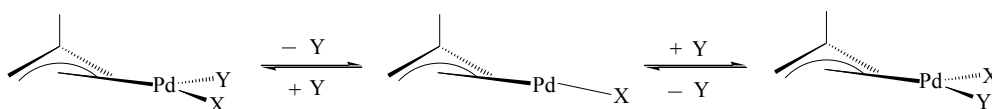
Els compostos al·lilics de pal·ladi són molècules fluxionals, que experimenten diferents processos dinàmics, com ara dissociacions parcials del fragment al·lilic i/o dels lligands i recoordiacions que poden canviar la geometria al voltant de l'àtom de pal·ladi. Aquests moviments són els responsables de l'intercanvi entre diferents confòrmers.

La presència del fragment al·lilic en aquests metal·locicles introdueix una sèrie de característiques especials si es comparen amb els metal·lomacrocicles anteriorment descrits en aquesta memòria. El fragment al·lilic es coordina de forma aproximadament perpendicular al pla format per l'àtom de pal·ladi i els dos altres àtoms coordinats, de manera que es poden tenir diferents conformacions (esquema 5.7).



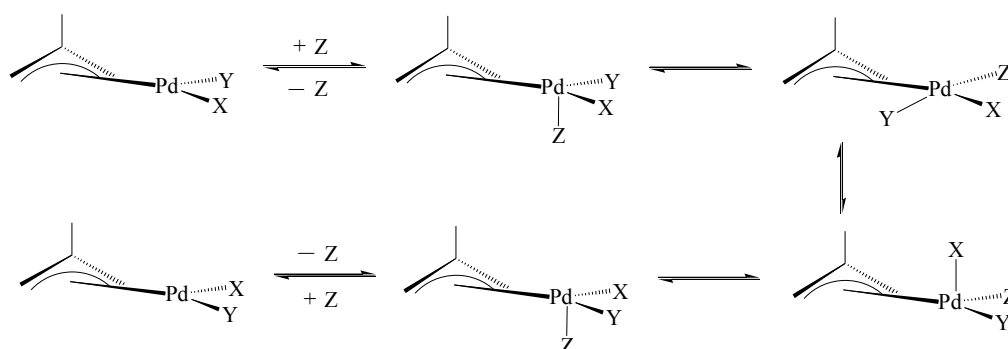
Esquema 5.7.

Els processos d'intercanvi que es proposen són la pseudorotació i el mecanisme π - σ - π . El mecanisme de pseudorotació pot imaginar-se com una simple rotació del fragment al·lil, tot i que aquesta via no és favorable energèticament i per tant es descriuen dos mecanismes per explicar aquest procés, el mecanisme dissociatiu^{24,25} i l'associatiu.²⁶⁻²⁹ El primer proposa la dissociació d'un dels lligands units a l'àtom de pal·ladi, formant-se un intermedi tricoordinat, una reorganització per generar l'altre confòrmer i una recoordinaió del lligand dissociat (esquema 5.8).



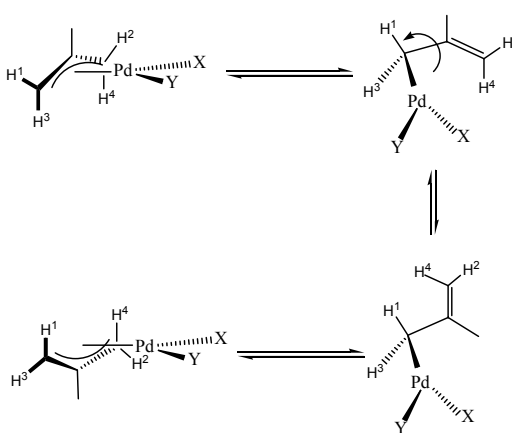
Esquema 5.8.

El segon mecanisme, l'associatiu, implica la formació d'espècies pentacoordinades (esquema 5.9). Aquest mecanisme es va proposar en comprovar que quantitats catalítiques d'ions halur^{26,27,29} o dissolvents coordinants²⁸ acceleraven el procés de rotació.



Esquema 5.9.

El segon procés d'intercanvi que es proposa és el mecanisme π - σ - π (esquema 5.10). Aquest implica el canvi d'hapticitat del fragment al·lilic, que passa d'estar coordinat al pal·ladi a través d'un enllaç tipus π amb hapticitat η^3 a coordinar-se mitjançant un enllaç tipus σ (η^1). Seguidament es produeix un gir de l'enllaç tipus σ (η^1) del fragment al·lilic i una recoordinaió al pal·ladi mitjançant un enllaç tipus π (η^3). D'aquesta manera s'intercanvien les posicions al·liliques *syn* i *anti* d'un dels carbonis terminals del fragment, i també es produeix un canvi de la cara del grup al·lil que es troba coordinada a l'àtom de pal·ladi.



Esquema 5.10.

Per tal d'estudiar el comportament dinàmic en solució, cal tenir en compte, també, els processos relacionats amb la naturalesa d'aquests metal·lomacrocicles. És a dir, la pròpia reversibilitat termodinàmica d'aquestes espècies supramoleculares deguda a la labilitat de l'enllaç M-N, o la capacitat de rotar dels grups aromàtics nitrogenats, tal com s'ha descrit en la bibliografia per a compostos similars.³⁰⁻³⁴

Després de comprovar que els espectres de RMN de ^1H en CDCl_3 reproduïen una situació de bescanvi lent, es va pensar en realitzar espectres de RMN de ^1H en diferents dissolvents (acetona- d_6 i nitrometà- d_3) i a diferents temperatures.

En els espectres de RMN de ^1H en acetona- d_6 (part inferior figura 5.11), a temperatura ambient, s'aprecia un sol pic corresponent als protons α dels grups piridina de la subunitat angular **PdPN1**, tot i que els protons β apareixen diferenciats. Els senyals corresponents als protons dels CH_2 de la difosfina dppp no apareixen desdoblats com en els espectres realitzats amb CDCl_3 , és a dir, s'observen dos grups de senyals corresponents als protons P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ i P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ respectivament. Pel que fa referència als senyals del fragment al·lilic, s'observen 3 senyals corresponents als protons *syn*, *anti* i al grup metil.

La figura 5.10 mostra els espectres de RMN de ^1H en acetona- d_6 i CDCl_3 , a temperatura ambient, per a l'espècie **(4aPdPN1)₂**.

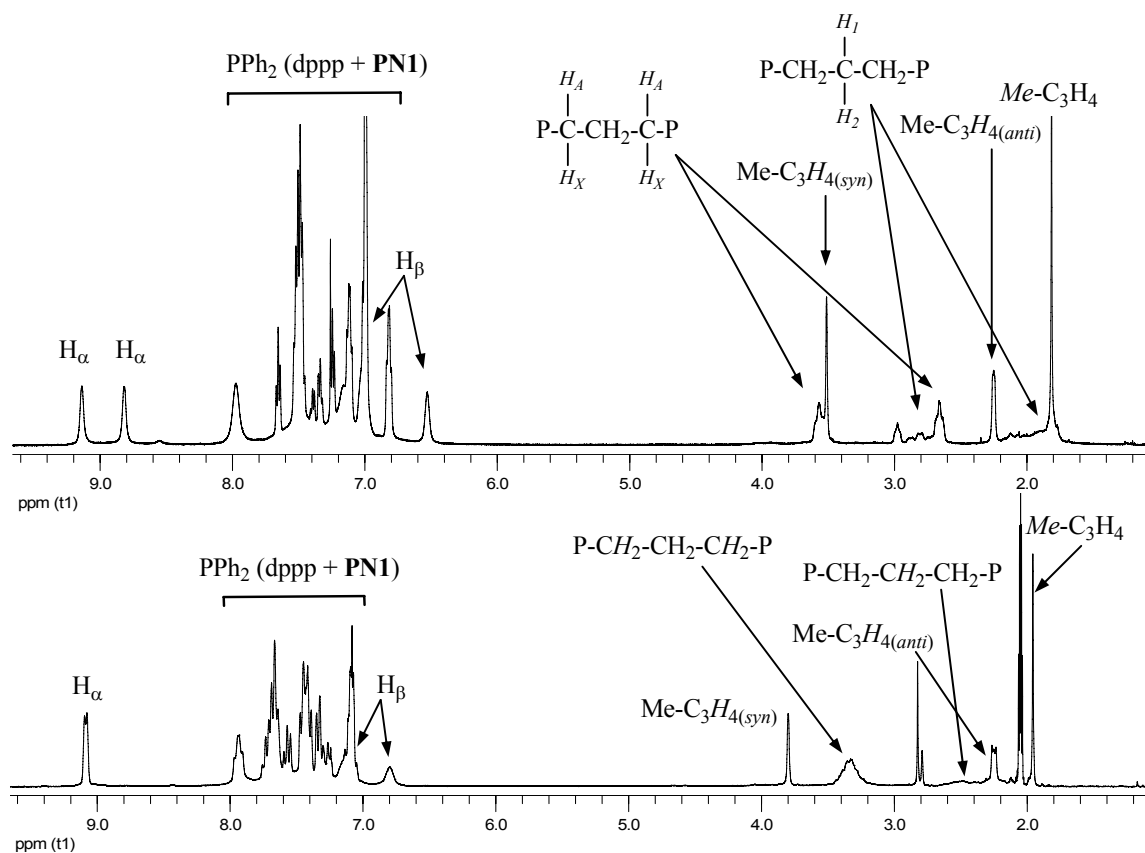


Figura 5.10.- Espectre de RMN de ^1H de l'espècie $(4a\text{PdPN1})_2$ en CDCl_3 (a dalt) i en acetona- d_6 (a baix)

Pel que fa referència als espectres enregistrats en nitrometà- d_3 , a temperatura ambient, s'observa una situació intermèdia a les que s'acaben de descriure (figura 5.11). Mentre que els senyals dels protons α dels grups piridina encara apareixen desdoblats, però amb una velocitat de bescanvi pròxima a la coalescència, per als protons dels grups CH_2 de la dppp només s'observen dos senyals. Els protons β apareixen diferenciats i per al fragment al·lilic s'observen 3 senyals, com en els dissolvents estudiats anteriorment.

Tot el que s'acaba de comentar per al compost amb 4 àtoms de pal·ladi, també s'observa per al compost que conté dues cantonades de platí $(4b\text{PdPN1})_2$.

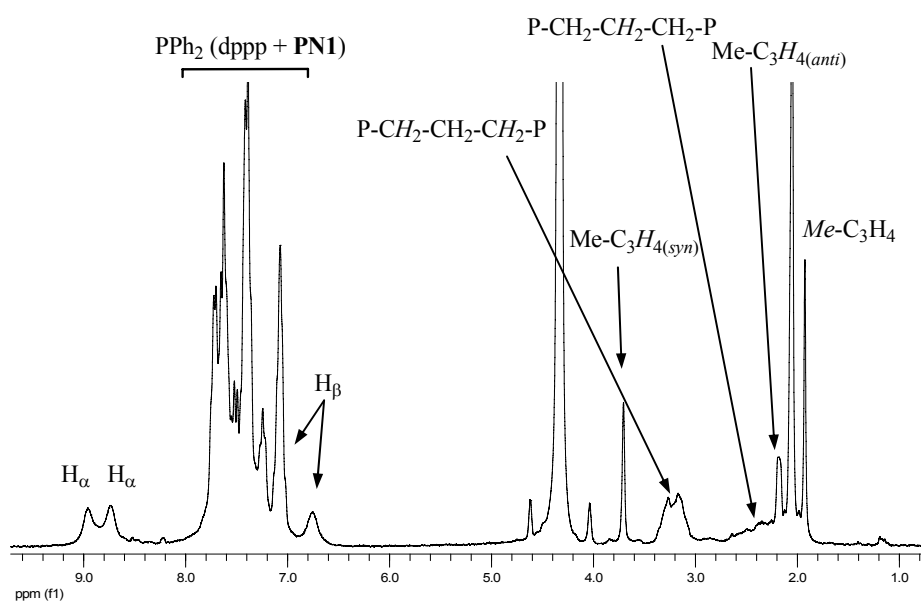


Figura 5.11.- Espectre de RMN de ^1H en nitrometà- d_3 de l'espècie (**4aPdPN1**).

Així doncs s'observa que en un dissolvent poc coordinant com el CDCl_3 , els senyals corresponents als H_α i els senyals de la cadena carbonada de la dppp apareixen desdoblats a temperatura ambient. Tanmateix en els espectres dels metal·locicles en acetona- d_6 (a 293 K), únicament apareixen desdoblats els senyals dels protons β de la piridina encara que amb desplaçaments químics més pròxims, fet indicatiu que el dissolvent emprat possibilita un procés dinàmic més ràpid. Per tant, aquest procés dinàmic fa equivalents als dos H_α i als protons $\text{H}_1\text{-H}_2$ i $\text{H}_\text{A}\text{-H}_\text{X}$ dels grups CH_2 de la dppp.

Cal comentar que es va realitzar un espectre de RMN bidimensional NOESY $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ en CDCl_3 (figura 5.12). Aquest va mostrar els intercanvis entre els dos protons α (fletxes violetes) i els dos protons β (fletxes verdes) respectivament, així com l'intercanvi entre $\text{H}_1\text{-H}_2$ i $\text{H}_\text{A}\text{-H}_\text{X}$ (fletxes negres), confirmant l'existència d'un procés fluxional.

Per tant, es pot considerar com a hipòtesi més plausible, que la capacitat fluxional del fragment al·lilic i/o la descoordinació/coordinació dels enllaços M-N permet aquest procés dinàmic.

La diferència de comportament entre els senyals dels protons H_{α} i els senyals dels protons H_{β} es podria deure a algun tipus d'interacció d'aquests últims amb algun dels protons del fragment al·lilic. Aquesta hipòtesi s'ha formulat gràcies a l'espectre de RMN bidimensional NOESY ^1H - ^1H (fletxes blaves), comentat anteriorment (figura 5.12), així com a l'anàlisi de l'estructura modelitzada. Es comprova que en l'estructura calculada existeixen distàncies suficientment curtes, entre un dels protons H_{β} de la piridina i els protons *syn* del fragment al·lilic, per poder haver-hi contactes NOE (inferiors a 5 Å).³⁵

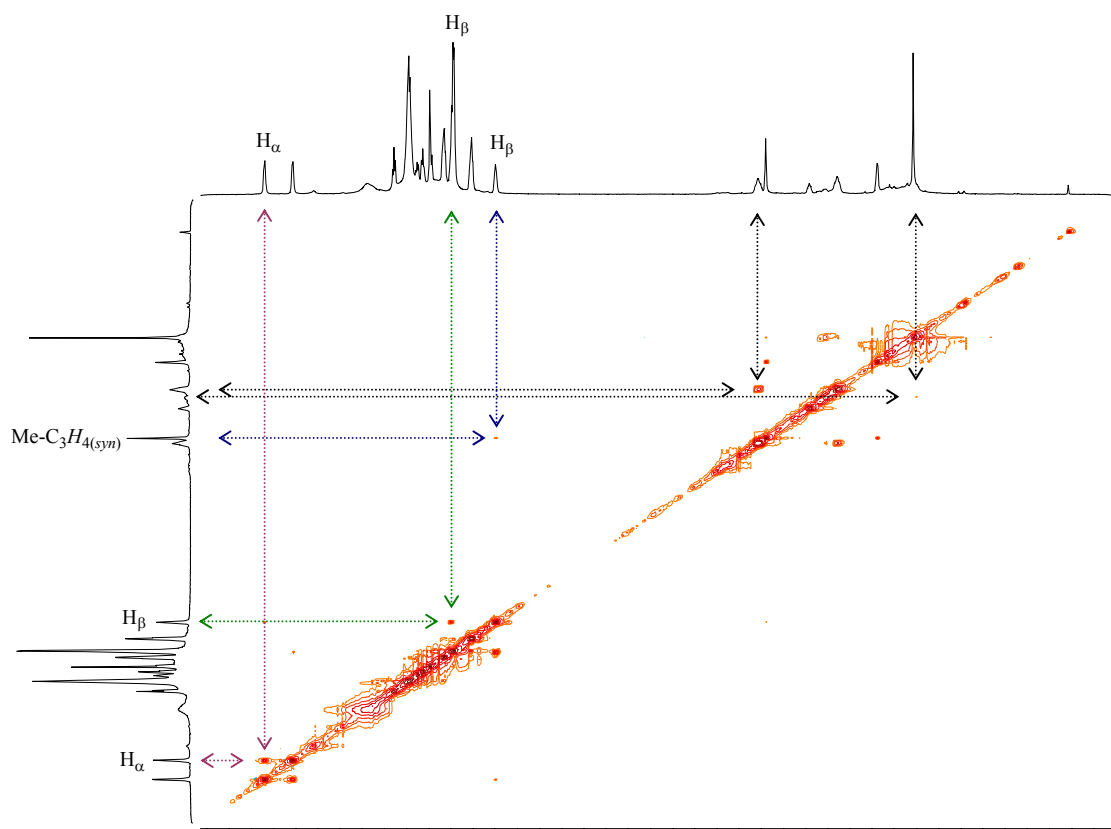


Figura 5.12.- Espectre de RMN NOESY ^1H - ^1H en CDCl_3 del compost $(4\text{aPdPN1})_2$.

Amb la intenció d'aconseguir observar la coalescència dels senyals corresponents als protons H_{β} dels grups piridina, s'han realitzat espectres de RMN de 1H a temperatures superiors a 293 K en nitrometà- d_3 .

En els espectres es va observar com entre 310 i 330 K la coalescència dels senyals del protons β de la piridina ja era completa (figura 5.13).

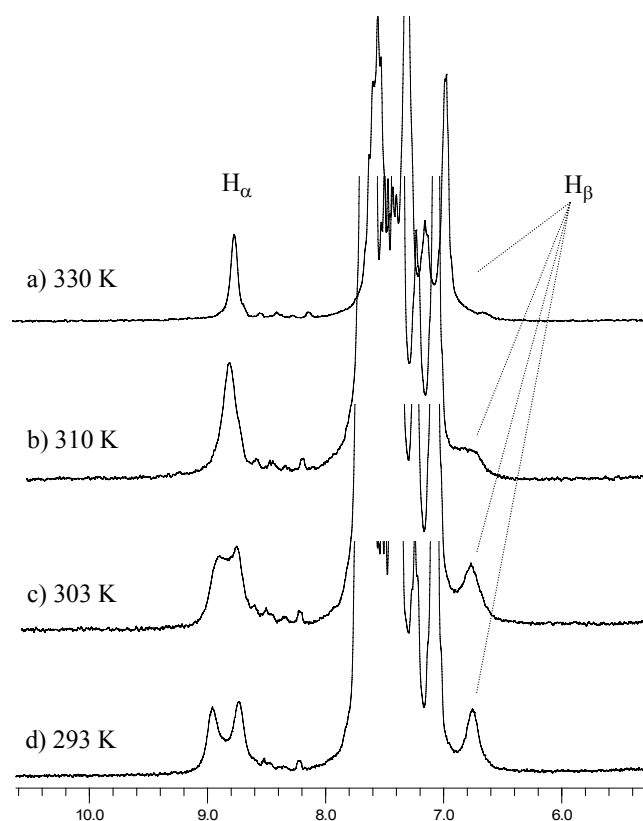


Figura 5.13.- Espectre de RMN de 1H (de la zona aromàtica) de l'espècie **(4aPdPN1)₂** en nitrometà- d_3 a diferents temperatures: a) 330 K, b) 310 K, c) 303 K i d) 293 K.

És evident, que l'estudi de RMN realitzat no permet assegurar quins són els processos responsables del comportament dinàmic que experimenten els metal·lomacrocicles sintetitzats. Es fa doncs necessària la realització futura de més experiments, encaminats a esbrinar sense ambigüitats la naturalesa dels fenòmens observats.

5.3.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Scrivanti, A.; Benetollo, F.; Venzo, A.; Bertoldini, M.; Beghetto, V.; Matteoli, U. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3577-3582.
- (2) Trost, B. M.; Machacek, M. R.; Aponick, A. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 747-760.
- (3) Chun, I. S.; Moon, S. J.; Na, Y. M.; Lee, Y. A.; Yoo, K. H.; Jung, O. S. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10*, 967-970.
- (4) Ghosh, S.; Mukherjee, P. S. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2605-2613.
- (5) Ghosh, S.; Turner, D. R.; Batten, S. R.; Mukherjee, P. S. *Dalton Transactions* **2007**, 1869-1871.
- (6) Chi, K. W.; Addicott, C.; Moon, M. E.; Lee, H. J.; Yoon, S. C.; Stang, P. J. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 6662-6665.
- (7) Teo, P. L.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A. *Chemical Communications* **2007**, 2225-2227.
- (8) Chi, K.-W.; Addicott, C.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16569-16574.
- (9) Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 694-700.
- (10) Slagt, V. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 4271-4274.
- (11) Slagt, V. F.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1526-1536.
- (12) Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Dalton Transactions* **2007**, 2311-2320.
- (13) Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Chemical Communications* **2006**, 4679-4681.
- (14) Slagt, V. F.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Chemical Communications* **2003**, 2474-2475.

- (15) Slagt, V. F.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Dalton Transactions* **2007**, 2302-2310.
- (16) Newkome, G. R.; Hager, D. C. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 947-949.
- (17) Hirsivaara, L.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *633*, 66-68.
- (18) Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Ruiz, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 6365-6373.
- (19) Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M. *Chemistry a European Journal* **2009**, *15*, 2932-2940.
- (20) Han, Y. F.; Lin, Y. J.; Jia, W. G.; Jin, G. X. *Organometallics* **2008**, *27*, 4088-4097.
- (21) Ohmori, O.; Kawano, M.; Fujita, M. *Crystengcomm* **2004**, *6*, 51-53.
- (22) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Maestro, M. A. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5890-5899.
- (23) Ferrer, M.; Rodriguez, L.; Rossell, O. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 158-166.
- (24) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981**, *54*, 1857-1867.
- (25) Albinati, A.; Kunz, R. W.; Ammann, C. J.; Pregosin, P. S. *Organometallics* **1991**, *10*, 1800-1806.
- (26) Hansson, S.; Norrby, P. O.; Sjogren, M. P. T.; Akermark, B.; Cucciolito, M. E.; Giordano, F.; Vitagliano, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 4940-4948.
- (27) Burckhardt, U.; Baumann, M.; Togni, A. *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, *8*, 155-159.
- (28) Brown, J. M.; Hulmes, D. I.; Guiry, P. J. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493-4506.
- (29) Burckhardt, U.; Baumann, M.; Trabesinger, G.; Gramlich, V.; Togni, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5252-5259.

- (30) Vacek, J.; Caskey, D. C.; Horinek, D.; Shoemaker, R. K.; Stang, P. J.; Michl, J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7629-7638.
- (31) Tarkanyi, G.; Jude, H.; Palinkas, G.; Stang, P. J. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4971-4973.
- (32) Fuss, M.; Siehl, H. U. *Organometallics* **1999**, *18*, 758-769.
- (33) Abella, D.; Blanco, V.; Pia, E.; Chas, M.; Platas-Iglesias, C.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Chemical Communications* **2008**, 2879-2881.
- (34) Caskey, D. C.; Yamamoto, T.; Addicott, C.; Shoemaker, R. K.; Vacek, J.; Hawkrige, A. M.; Muddiman, D. C.; Kottas, G. S.; Michl, J.; Stang, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7620-7628.
- (35) Pastor, A.; Martinez-Viviente, E. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2314-2345.

Capítol 6.- Part experimental

6.1.- GENERAL

Per a la síntesi de gran part dels compostos descrits en aquest treball, s'ha treballat sota atmosfera de nitrogen, utilitzant línia de buit i tubs tipus *Schlenk*.

Els dissolvents emprats s'han destil·lat sota atmosfera de nitrogen seguint els següents mètodes: el tetrahidrofur, èter, pentà, hexà i toluè han estat destil·lats sobre sodi i benzofenona; el diclorometà i l'etanol sobre hidru de calci; el metanol, l'acetona i el cloroform sobre clorur de calci i el nitrometà, l'acetonitril i el *m*-xilè s'han utilitzat sense cap tractament previ. L'amoníac líquid s'ha obtingut per condensació del gas a -80 °C.

Per a les mesures de luminescència s'ha emprat diclorometà de qualitat HPLC i aigua Milli Q obtinguda mitjançant un aparell Millipore Gradient A 10.

Els reactius comercials emprats en aquesta memòria són els següents: hidrocloreur de 4-bromopiridina, 2-bromopiridina, 2,5-dibromopiridina, *trans*-1,2-*bis*(4-piridil)etilè, dppa, dppet, dppp, dppf, dppbz, triphos, 1,3,5-trifluorobenzè, 1,4-dibromotetrafluorobenzè, 1,3,4,5-tetrafluorobenzè, 1,3,5-trimetoxibenzè, 4-metilbenzoat de sodi, *n*-BuLi, trimetilestany, NaOH, MgSO₄ anhidre, Na₂SO₄ anhidre, NH₄PF₆, CH₂Br₂, KPF₆, N^tBu₄NO₃, AgCF₃SO₃, PPh₂Cl, diisopropilamina, trimetilsililacetilè, AgNO₃, NH₄Cl, KF, LiCl, NEt₃, CuI i [ReCl(CO)₅], els quals s'han utilitzat sense cap tractament previ.

Els productes [AuCl(tht)],¹ [Au(C≡CC₅H₄N)]_n,¹ [Au(C≡CC₁₀H₇N₂)]_n,^{1,2} NC₅H₄C≡CH,³ N₂C₁₀H₇C≡CH,⁴ NC₅H₄C₆F₄Br,⁵ [Pd(NO₃)₂(bipy)],⁶ [Pt(NO₃)₂(bipy)],^{7,8} [Pd(OTf)₂(bipy)],⁹ [Pt(OTf)₂(bipy)(CH₃CN)₂],¹⁰ [Pd(NO₃)₂(Me₂bipy)],¹¹ [Pt(NO₃)₂(Me₂bipy)],¹¹ [Pd(OTf)₂(Me₂bipy)],¹² [Pt(OTf)₂(Me₂bipy)],¹² [Pd(OTf)₂(^tBu₂bipy)],¹³ [Pt(OTf)₂(^tBu₂bipy)],¹⁴ [Pd(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂,¹⁵ [Pt(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂,¹⁵ [Pd(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂,¹⁶ [Pt(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂,¹⁶ [Pd(PPh₃)₄],¹⁷ [PdCl₂(PPh₃)₂],¹⁷ [PdCl(η³-2-Me-C₃H₄)₂],¹⁸ [Pd(η³-2-Me-C₃H₄)(COD)](OTf),¹⁹ [Re(bipy)(CO)₃](OTf),²⁰ [RuCl₂(*p*-cimè)₂],²¹ dppm,²² dppip,²² dppe,²² dppb,²² dppdph,²³⁻²⁵ triphosph,²⁶ tetraphosph,²⁷ tetraphosph²⁶ i 4-piridildifenilfosfina^{28,29} s'han preparat seguint els mètodes descrits a la bibliografia.

Els compostos $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{en})]$,^{9,30} $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ ^{31,32} i $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(\text{en})]$ ^{30,33} i els amfitrions **I**,³⁴ **II**³⁵ i **III**³⁵ han estat proporcionats pel grup del Professor J. M. Quintela i el Dr. Carlos Peinador de la Universidade da Coruña.

6.2.- TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ

6.2.1.- ESPECTROSCÒPIA D'INFRAROIG

Els espectres d'infraroig han estat realitzats en un espectrofotòmetre FT-IR 5700 NICOLET o en un FT-IR AVATAR 330 THERMO NICOLET en l'interval comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} i s'ha usat KBr com a medi dispersant.

6.2.2.- ESPECTROSCÒPIA DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

Els espectres de RMN de ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , TOCSY (^1H), DOSY (^1H) i les correlacions COSY (^1H - ^1H), HSQC (^1H - ^{13}C), HMBC (^1H - ^{13}C), NOESY (^1H - ^1H), s'han enregistrat emprant els espectròmetres següents: Bruker AC 200, Bruker Avance DRX 250 MHz, Varian-Unity 300 MHz, Varian-Inova 300 MHz, Varian-Mercury 400 MHz, Bruker DMX-500 i Varian-Inova 500 MHz. Els experiments de ^1H RMN DOSY s'han dut a terme en un equip Bruker 500 DMX amb una sonda de triple ressonància $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ amb detecció inversa i gradients en l'eix Z. La seqüència utilitzada és la "ledbpgs2s" del software de Bruker.³⁶ Els desplaçaments químics (δ) es donen en ppm i les constants d'acoblament (J) s'expressen en Hz. La temperatura i els dissolvents deuterats emprats s'indiquen entre parèntesi en cada cas. En els RMN de ^1H i de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ s'utilitza com a referència el tetrametilsilà. En els espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ els desplaçaments químics es mesuren respecte a una solució aquosa d' H_3PO_4 al 85%. Els desplaçaments químics dels espectres de RMN de ^{19}F es donen respecte al CFCl_3 .

6.2.3.- ESPECTROMETRIA DE MASSES

Els espectres de masses ESI dels compostos sintetitzats en aquesta memòria s'han enregistrat en un espectròmetre LC/MSD-TOF (Agilent technologies). Els experiments FABs(+) i EI s'han enregistrat en un espectròmetre de masses Fisons VG-QUATTRO (Fisons Instruments) i en un aparell ZAP VSEQ. Els espectres MALDI-TOF s'han realitzat en un espectròmetre Voyager DE-RP (Perspective Biosystems) *time-of-flight* (TOF). Aquestes mesures s'han efectuat en el Servei d' Espectrometria de Masses de la Universitat de Barcelona.

Els espectres de masses ESI-FT-ICR dels metal·lomacrocicles estudiats en aquest treball, han estat realitzats en el *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms de la Universitat de Bonn*, emprant un espectròmetre de masses Bruker APEX IV FT-ICR equipat amb un superconductor (7,05 T) i una font Apollo ESI. S'han emprat solucions (100-200 μM) dels metal·lomacrocicles en nitrometà i en acetona.

6.2.4.- ANÀLISIS ELEMENTALS

Les anàlisis elementals han estat realitzades en el Servei d'Anàlisis Elementals de la Universitat de Barcelona amb un analitzador Eager model 1108.

6.2.5.- DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La determinació estructural per difracció de Raigs X dels compostos $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$, $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$, $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppe})]$, $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppp})]$, $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ i $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphos})]$ ha estat duta a terme pels Drs. Xavier Solans i Mercè Font-Bardía del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona.

El cristalls seleccionats han estat analitzats en un difractòmetre de four-cicle Enraf-Nonius CAD4 i en un difractòmetre MAR345.

Les estructures dels compostos $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_4(\mu_4\text{-tetrphos})]$ i el macrocicle molecular fluorat (**4dV**)₂ han estat resoltes pel Dr. Avelino Martín del Departamento de Química Inorgànica de la Universidad de Alcalá de Henares. Els monocristalls seleccionats han estat analitzats en un difractòmetre Bruker-Nonius Kappa CCD.

L'estructura del macrocicle molecular fluorat (**4cV**)₂ ha estat resolta per la Unidad de RX de la Universidad de Santiago de Compostela emprant un difractòmetre Bruker kappa-Appex-II a 100 K.

La mesura de les difraccions de l'estructura cristal·lina del macrocicle (**5aZ**)₂·4PF₆·4OTf ha estat realitzada en los Servicios Xerais de Apoio á Investigación de la Universidad da Coruña mitjançant un difractòmetre Bruker SMART CCD i ha estat resolta en el grup de Química Supramolecular y Heterocíclica del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña.

6.2.6.- ESTUDIS FOTOFÍSICS

Els espectres d'absorció han estat enregistrats en un espectrofotòmetre Shimadzu UV-2501PC i els espectres d'emissió i excitació en un espectrofluorímetre Horiba-Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3.22. El temps de vida han estat mesurats mitjançant un laser flash photolysis LK60 Applied Photophysics system en mode d'emissió. S'han recollit els decaïments a 550 nm després d'excitar a 355 nm. Totes les mesures han estat realitzades a la Faculdade de Ciències e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Per a la determinació de l'estequiometria d'associació mitjançant les mesures d'absorció es va emprar el mètode de Job (o variació continua) i es va utilitzar un espectròmetre UV-VIS Perkin Elmer Lambda 900.

6.2.7.- CÀLCULS TEÒRICS

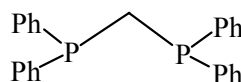
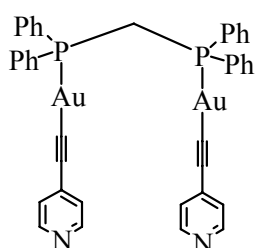
Els estudis teòrics han estat realitzats pel Dr. Eliseo Ruiz del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona. Per als càlculs dels desplaçaments químics s'ha utilitzat el mètode GIAO-DFT^{37,38} (*Gauge Invariant Atomic Orbitals Density Functional Theory*) existent en el codi de GAUSSIAN03.

Per a aquests càlculs s'ha utilitzat el funcional híbrid B3LYP³⁹⁻⁴¹ i el pseudopotencial Stoll-Preuss⁴² per als àtoms de metalls de transició, mentre que per als elements dels grups principals s'ha emprat una base IGLO-II en els càlculs de tipus GIAO. Per l'optimització de la geometria dels complexos s'ha utilitzat la base 6-31G* per als elements dels grups principals i el mateix funcional híbrid.

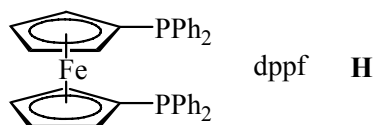
Per determinar la conformació òptima dels polígons moleculars heteromètal·lics estudiats al capítol 3 d'aquesta memòria s'han emprat càlculs de mecànica molecular amb camp de forces UFF (*Universal force field*). S'han realitzat diferents cerques de conformació i estudis de dinàmica molecular utilitzant el programa CERIU2, fins a trobar el mínim absolut d'energia. L'estudi geomètric del capítol 5 ha estat realitzat mitjançant el programa Spartan 06v1.03 amb la col·laboració i ajuda del Dr. Guillermo Muller.

6.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB PIRIDINA TERMINAL

6.3.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS BINUCLEARS DE Au(I) AMB PONT DIFOSFINA



- Ph₂P-CH₂-PPh₂ dppm **B**
 Ph₂P-C(CH₃)₂-PPh₂ dppip **C**
 Ph₂P-C≡C-PPh₂ dppa **D**
 Ph₂P-(CH₂)₂-PPh₂ dppe **E**
 Ph₂P-(CH₂)₃-PPh₂ dppp **F**
 Ph₂P-(CH₂)₄-PPh₂ dppb **G**



SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [Au₂(C≡CC₅H₄N)₂(μ₂-dppm)] (B)

A una suspensió de 50 mg (0,17 mmol) de [Au(C≡CC₅H₄N)]_n en 15 ml de CH₂Cl₂ s'hi addicionen 32 mg (0,08 mmol) de dppm. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 1,5 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una suspensió groga que es filtra amb celita. S'obté una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 73%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,35 (d, *J*(H-H) = 5,2 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,65-7,33 (m, 20H, PPh₂), 7,25 (d, *J*(H-H) = 5,2 Hz, 4H, H_{β-pyr}), 3,60 (t, *J*(H-P) = 10,9 Hz, 2H, P-CH₂-P).

RMN-¹³C{¹H} (100,0 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 149,4 (s, C _{α} -pyr), 140,5 (AXX' m, $J_{calc.}(C-P) \approx 140, 4,0$ Hz, P-Au-C \equiv C), 133,6 (t_{pseu}, C_o Ph), 132,6 (s, C_{ipso}-pyr), 132,4 (s, C_p Ph), 129,6 (s, C_m Ph), 129,2 (t_{pseu}, C_{ipso} Ph), 126,7 (s, C _{β} -pyr), 102,5 (AXX' t, $J_{calc.}(C-P) \approx 20, 3,0$ Hz, P-Au-C \equiv C), 29,7 (t, $J(C-P) = 26,0$ Hz P-CH₂-P).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 30,8 (s, dppm).

IR (KBr, cm⁻¹): 2107 ν (C \equiv C).

MS (ESI(+)): $m/z = 983,1$ ([M+H⁺]⁺, calc.: 983,6); 492,3 ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 492,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 47,67; H, 3,08; N, 2,85. Trobades: C, 47,71; H, 3,11; N, 2,90.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [Au₂(C \equiv CC₅H₄N)₂(μ_2 -dppip)] (C)

El procediment és similar al compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de [Au(C \equiv CC₅H₄N)]_n i 34 mg (0,08 mmol) de dppip. S'obté un sòlid blanc cristal·lí. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 8,35 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 4H, H _{α} -pyr), 7,92-7,39 (m, 24H, PPh₂, H _{β} -pyr), 1,70 (t, $J(H-P) = 14,8$ Hz, 6H, P-C(CH₃)₂-P).

RMN-¹³C{¹H} (100,0 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 149,3 (s, C _{α} -pyr), 140,8 (AXX' m, $J_{calc.}(C-P) \approx 150, -15,0$ Hz, P-Au-C \equiv C), 136,4 (t_{pseu}, C_o Ph), 134,0 (s, C_{ipso}-pyr), 132,4 (s, C_p Ph), 129,2 (t_{pseu}, C_m Ph), 127,0 (t_{pseu}, C_{ipso} Ph), 126,8 (s, C _{β} -pyr), 102,4 (AXX' t, $J_{calc.}(C-P) \approx 20, 2,0$ Hz, P-Au-C \equiv C), 40,3 (t, $J(C-P) = 22,0$ Hz, P-C(CH₃)₂-P), 25,1 (s, P-C(CH₃)₂-P).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 56,7 (s, dppip).

IR (KBr, cm⁻¹): 2120 ν (C \equiv C).

MS (ESI(+)): $m/z = 1011,4$ ([M+H⁺]⁺, calc.: 1011,6); 506,2 ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 506,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,73; H, 3,39; N, 2,77. Trobades: C, 48,77; H, 3,45; N, 2,83.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (D)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ i 33 mg (0,08 mmol) de dppa. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 63%.

RMN- ^1H (400,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,49 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,76-7,46 (m, 20H, PPh_2), 7,30 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,0 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 149,6 (s, $\text{C}_{\alpha\text{-pyr}}$), 136,5 (s, P-Au-C \equiv C), 133,4 (d, $J(\text{C-P}) = 16,0$ Hz, C_o Ph), 132,9 (s, $\text{C}_{\text{ipso-pyr}}$), 132,4 (d, $J(\text{C-P}) = 2,0$ Hz, C_p Ph), 129,8 (d, $J(\text{C-P}) = 12,0$ Hz, C_m Ph), 128,6 (d, $J(\text{C-P}) = 53,0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 126,6 (s, $\text{C}_{\beta\text{-pyr}}$), 102,5 (br d, $J(\text{C-P}) = 16,0$ Hz, P-C \equiv C-P), 101,6 (s, P-Au-C \equiv C).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 16,6 (s, dppa).

IR (KBr, cm^{-1}): 2120 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

MS (ESI(+)): $m/z = 993,1$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 993,6); 497,2 ($[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, calc.: 497,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,40; H, 2,84; N, 2,82. Trobades: C, 48,41; H, 2,91; N, 2,87.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppe})]$ (E)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ i 33 mg (0,08 mmol) de dppe. S'obté un sòlid blanc cristal·lí. El rendiment és del 75%.

RMN- ^1H (400,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,47 (d, $J(\text{H-H}) = 5,6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,65-7,44 (m, 20H, PPh_2), 7,30 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 2,65 (s, 4H, P- CH_2CH_2 -P).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,0 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 149,7 (s, $\text{C}_{\alpha\text{-pyr}}$), 140,3 (br d, $J(\text{C-P}) = 142$ Hz, P-Au-C \equiv C), 133,6 (t_{pseu} , C_o Ph), 133,1 (s, $\text{C}_{\text{ipso-pyr}}$), 132,6 (s, C_p Ph), 129,8 (t_{pseu} , C_m Ph), 128,7 (t_{pseu} , $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 126,7 ($\text{C}_{\beta\text{-pyr}}$), 101,8 (br, P-Au-C \equiv C), 24,2 (m, P- CH_2CH_2 -P).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 40,1 (s, dppe).

IR (KBr, cm^{-1}): 2117 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

MS (ESI(+)): $m/z = 997,1$ ($[M+H]^+$, calc.: 997,6); $499,1$ ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 499,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,21; H, 3,24; N, 2,81. Trobades: C, 48,28; H, 3,29; N, 2,86.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_2(C\equiv CC_5H_4N)_2(\mu_2-dppp)]$ (F)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$ i 35 mg (0,08 mmol) de dppp. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 80%.

RMN- 1H (400,1 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,49 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 4H, $H_{\alpha-pyr}$), 7,72-7,42 (m, 20H, PPh_2), 7,30 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 4H, $H_{\beta-pyr}$), 2,81 (m, 4H, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$), 1,95 (m, 2H, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 149,7 (s, $C_{\alpha-pyr}$), 140,1 (d, $J(C-P) = 140$ Hz, P-Au- $C\equiv C$), 133,7 (d, $J(C-P) = 13$ Hz, C_o Ph), 133,4 (s, $C_{ipso-pyr}$), 132,1 (d, $J(C-P) = 2,0$ Hz, C_p Ph), 129,6 (d, $J(C-P) = 11,0$ Hz, C_m Ph), 129,5 (d, $J(C-P) = 54,0$ Hz, C_{ipso} Ph), 126,6 (s, $C_{\beta-pyr}$), 101,9 (d, $J(C-P) = 26,0$ Hz, P-Au- $C\equiv C$), 28,9 (dd, $J(C-P) = 34,4, 11,0$ Hz, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$), 20,3 (t, $J(C-P) = 4,0$ Hz, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$).

RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (101,3 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 32,4 (s, dppp).

IR (KBr, cm^{-1}): 2120 $\nu(C\equiv C)$.

MS (ESI(+)): $m/z = 1011,2$ ($[M+H]^+$, calc.: 1011,1); $506,1$ ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 506,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,73; H, 3,39; N, 2,77. Trobades: C, 48,61; H, 3,41; N, 2,81.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_2(C\equiv CC_5H_4N)_2(\mu_2-dppb)]$ (G)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$ i 36 mg (0,08 mmol) de dppb. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 85%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,49 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,67-7,44 (m, 20H, PPh₂), 7,32 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 4H, H_{β-pyr}), 2,41 (m, 4H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 1,79 (m, 4H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

RMN-¹³C{¹H} (100,0 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 149,7 (s, C_{α-pyr}), 140,4 (d, $J(\text{C-P}) = 141$ Hz, P-Au-C≡C), 133,5 (d, $J(\text{C-P}) = 13$ Hz, C_o Ph), 133,3 (s, C_{ipso-pyr}), 132,1 (s, C_p Ph), 129,9 (d, $J(\text{C-P}) = 60,0$ Hz, C_{ipso} Ph), 129,6 (d, $J(\text{C-P}) = 11,0$ Hz, C_m Ph), 126,7 (s, C_{β-pyr}), 101,6 (d, $J(\text{C-P}) = 25,9$ Hz, P-Au-C≡C), 28,0 (d, $J(\text{C-P}) = 34,4$ Hz, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 27,3 (d, $J(\text{C-P}) = 17,1$ Hz, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 37,4 (s, dppb).

IR (KBr, cm⁻¹): 2120 ν(C≡C).

MS (ESI(+)): $m/z = 1025,1$ ([M+H⁺]⁺, calc.: 1025,6); 513,2 ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 513,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 49,23; H, 3,54; N, 2,73. Trobades: C, 49,31; H, 3,51; N, 2,79.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [Au₂(C≡CC₅H₄N)₂(μ₂-dppf)] (H)

Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites per al compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de [Au(C≡CC₅H₄N)]_n i 46 mg (0,08 mmol) de dppf. S'obté un sòlid taronja. El rendiment és del 70%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,48 (d, $J(\text{H-H}) = 6,4$ Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,56-7,40 (m, 20H, PPh₂), 7,32 (d, $J(\text{H-H}) = 6,4$ Hz, 4H, H_{β-pyr}), 4,72 (br, 4H, H-2,5 C₅H₄), 4,33 (br, 4H, H-3,4 C₅H₄).

RMN-¹³C{¹H} (100,0 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 149,7 (s, C_{α-pyr}), 139,5 (d, $J(\text{C-P}) = 144$ Hz, P-Au-C≡C), 133,8 (d, $J(\text{C-P}) = 14$ Hz, C_o Ph), 133,4 (s, C_{ipso-pyr}), 131,8 (d, $J(\text{C-P}) = 2,0$ Hz, C_p Ph), 131,2 (d, $J(\text{C-P}) = 57,9$ Hz, C_{ipso} Ph), 129,3 (d, $J(\text{C-P}) = 11,2$ Hz, C_m Ph), 126,7 (s, C_{β-pyr}), 101,8 (d, $J(\text{C-P}) = 26,9$ Hz, P-Au-C≡C), 75,2 (s, C-3,4 P-C₅H₄), 75,1 (d, $J(\text{C-P}) = 5,0$ Hz, C-2,5 P-C₅H₄), 72,1 (d, $J(\text{C-P}) = 64,4$ Hz, C-1 P-C₅H₄).

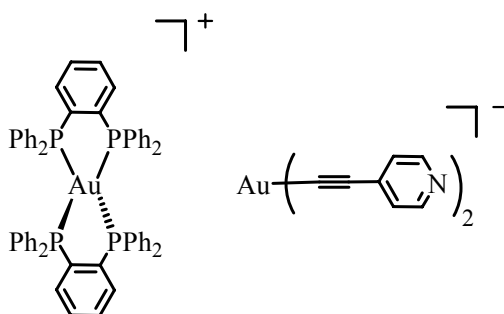
RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 36,9 (s, dppf).

IR (KBr, cm⁻¹): 2120 ν(C≡C).

MS (ESI(+)): $m/z = 1153,0$ ($[M+H]^+$, calc.: 1153,6); $577,2$ ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 577,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 50,02; H, 3,15; N, 2,43. Trobades: C, 50,11; H, 3,19; N, 2,53.

6.3.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au(dppbz)_2][Au(C\equiv CC_5H_4N)_2]$ (I)



A una suspensió de 50 mg (0,17 mmol) de $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$ en 15 ml de CH_2Cl_2 s'hi addicionen 75 mg (0,17 mmol) de dppbz. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 1h s'observa la formació d'una suspensió que es filtra amb celita. S'obté una solució groga que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid groc intens. El rendiment és del 63%.

RMN- 1H (400,1 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,29 (d, $J(H-H) = 5,2$ Hz, 4H, $H_{\alpha-pyr}$), 7,54-7,43 (m, 8H, P- C_6H_4 -P), 7,32 (m, 8H, $H_p PPh_2$), 7,23 (d, $J(H-H) = 5,6$ Hz, 4H, $H_{\beta-pyr}$), 7,10-7,00 (m, 32H, $H_{m+o} PPh_2$).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 149,1 (s, $C_{\alpha-pyr}$), 142,2 (AXX'X'' $_2$ m, $J_{calc.}(C-P) \approx 35, 4,0$ Hz, $C_{ipso} P-C_6H_4-P$), 135,9 (s, $C_{ipso-pyr}$), 134,4 (m, C-3,4 P- C_6H_4 -P), 132,6 (AXX'X'' $_2$ m, $C_{ipso} PPh_2$), 132,4 (m, $C_o PPh_2$), 131,8 (s, C-5,6 P- C_6H_4 -P), 130,5 (s, $C_p PPh_2$), 129,2 (m, $C_m PPh_2$), 127,0 (s, $C_{\beta-pyr}$), 100,9 (s, P-Au-C \equiv C).

RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (101,3 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 21,7 (s, dppbz).

IR (KBr, cm^{-1}): 2103 $\nu(C\equiv C)$.

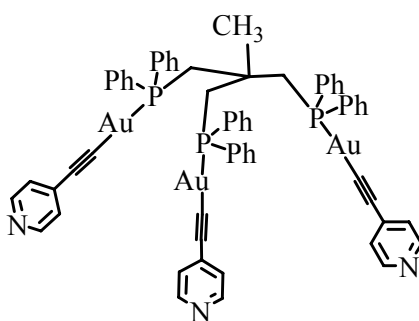
MS (ESI(+)): $m/z = 1089,2$ ($[Au(dppbz)_2]^+$, calc.: 1089,2).

MS (ESI(-)): $m/z = 401,3$ ($[Au(C\equiv C-C_5H_4N)_2]^-$, calc.: 401,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 59,53; H, 3,91; N, 1,88. Trobades: C, 59,59; H, 3,94; N, 1,91.

6.3.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB PONT TRI I TETRAFOSFINA

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_3(C\equiv CC_5H_4N)_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (J)



El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[Au(C\equiv CC_5H_4N)]_n$ i 31 mg (0,05 mmol) de 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età. S'obté un sòlid blanc cristal·lí. El rendiment és del 79%.

RMN- 1H (400,1 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,48 (d, $J(H-H) = 5,6$ Hz, 6H, $H_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,89-7,41 (m, 30H, PPh_2), 7,22 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 6H, $H_{\beta\text{-pyr}}$), 3,40 (d, $J(H-H) = 10,8$ Hz, 6H, CH_2), 0,85 (s, 3H, CH_3).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 149,7 (s, $C_{\alpha\text{-pyr}}$), 139,5 (d, $J(C-P) = 139$ Hz, P-Au-C \equiv C), 134,1 (d, $J(C-P) = 14$ Hz, C_o Ph), 133,3 (s, $C_{\text{ipso-pyr}}$), 132,2 (s, C_p Ph), 130,9 (d, $J(C-P) = 55$ Hz, $C_{\text{ipso Ph}}$), 129,7 (d, $J(C-P) = 11$ Hz, C_m Ph), 126,6 (s, $C_{\beta\text{-pyr}}$), 101,9 (d, $J(C-P) = 26$ Hz, P-Au-C \equiv C), 42,9 (dt, $J(C-P) = 30,0, 7,0$ Hz, P- CH_2), 39,0 (s, CH_3), 30,9 (q, $J(C-P) = 6$ Hz, C- CH_3).

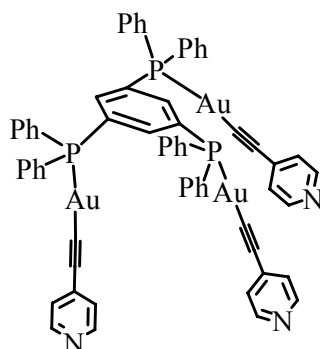
RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (101,3 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 25,5 (s, triphos).

IR (KBr, cm^{-1}): 2120 $\nu(C\equiv C)$.

MS (ESI(+)): $m/z = 1523,1$ ($[M+H]^+$, calc.: 1523,1); 761,9 ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 761,9); 508,3 ($[M+3H]^{3+}$, calc.: 508,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,93; H, 3,38; N, 2,76. Trobades: C, 48,96; H, 3,41; N, 2,80.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (K)



Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites per al compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ i 35 mg (0,06 mmol) de 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè. S'obté un sòlid lleugerament verd. El rendiment és del 74%.

RMN- ^1H (400,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,50 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 6H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,52-7,42 (m, 33H, PPh_2 , $\text{P-C}_6\text{H}_3\text{-P}$), 7,31 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 6H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,0 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 149,5 (s, $\text{C}_{\alpha\text{-pyr}}$), 140,0 (br, $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$), 134,2 (d, $J(\text{C-P}) = 14,7$ Hz, C_o Ph), 132,9 (s, $\text{C}_{\text{ipso-pyr}}$), 132,3 (br, C_p Ph), 129,6 (d, $J(\text{C-P}) = 11,2$ Hz, C_m Ph), 126,3 (s, $\text{C}_{\beta\text{-pyr}}$), 101,3 (br, $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$).

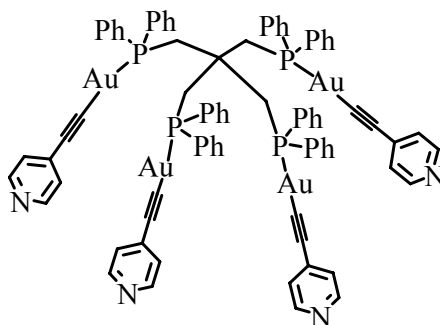
RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 43,2 (s, triphosph).

IR (KBr, cm^{-1}): 2116 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

MS (ESI(+)): $m/z = 1528,2$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 1528,2); 764,6 ($[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, calc.: 764,6).

Anal. Elem.: Calc.: C, 49,52; H, 2,97; N, 2,75. Trobades: C, 49,56; H, 2,94; N, 2,80.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_4(\mu_4\text{-tetraphos})]$ (L)



El procediment utilitzat és anàleg al del compost **B**. Partint de 50 mg (0,17 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ i 34 mg (0,04 mmol) de 1,1,1,1-tetra(difenilfosfino)metà. S'obté un sòlid marró clar. El rendiment és del 72%.

RMN- ^1H (400,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,49 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,41 (m, 40H, PPh_2), 7,15 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 3,40 (d, $J(\text{H-P}) = 10,8$ Hz, 8H, P-CH_2).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,0 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 149,4 (s, $\text{C}_{\alpha\text{-pyr}}$), 139,4 (d, $J(\text{C-P}) = 139$ Hz, $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$), 133,8 (br, C_o Ph), 133,2 (s, $\text{C}_{\text{ipso-pyr}}$), 131,9 (s, C_p Ph), 129,7 (br, C_m Ph), 126,3 (s, $\text{C}_{\beta\text{-pyr}}$), 101,5 (d, $J(\text{C-P}) = 26$ Hz, $\text{P-Au-C}\equiv\text{C}$), 42,3 (s, $\text{P-CH}_2\text{-C}$), 40,5 (dt, $J(\text{C-P}) = 29,9$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-C}$).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 24,2 (s, tetraphos).

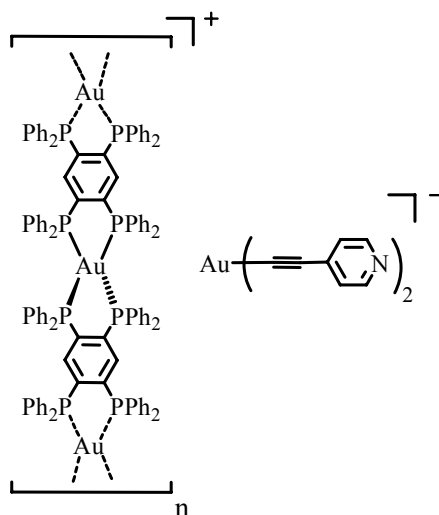
IR (KBr, cm^{-1}): 2123 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

MS (ESI(+)): $m/z = 2006,3$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 2005,7); 1003,2 ($[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, calc.: 1003,1); 669,1 ($[\text{M}+3\text{H}^+]^{3+}$, calc.: 669,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 48,52; H, 3,22; N, 2,79. Trobades: C, 48,56; H, 3,24; N, 2,83.

6.3.4.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}(\text{tetraphosph})_2]_n[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$

(M)



A una suspensió de 50 mg (0,17 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ en 15 ml de CH_2Cl_2 s'hi addicionen 68 mg (0,08 mmol) de 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 1h s'observa la formació d'una suspensió que es filtra amb celita. S'obté una solució groga que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 61%.

RMN- ^1H (250,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,34 (d, $J(\text{H-H}) = 5,0$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,64-6,43 (m, 88H, PPh_2 , P- C_6H_2 -P, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,3 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 20,6 (s, tetraphosph).

IR (KBr, cm^{-1}): 2100 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

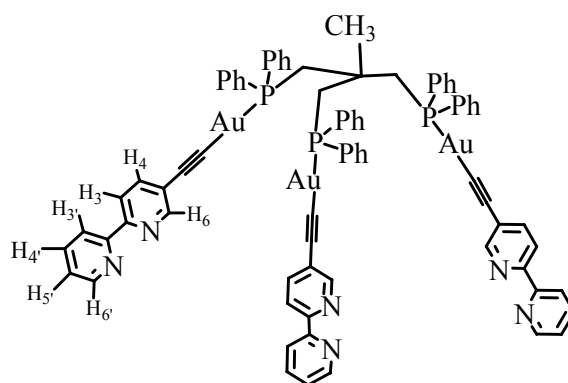
MS (ESI(+)): $m/z = 403,0$ ($[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2+2\text{H}^+]^+$, calc.: 403,1).

MS (ESI(-)): $m/z = 401,1$ ($[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^-$, calc.: 401,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 41,91; H, 2,01; N, 6,98. Trobades: C, 41,99; H, 2,04; N, 6,91.

6.4.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB BIPYRIDINA TERMINAL

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_3(C\equiv CC_{10}H_7N_2)_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (N)



A una suspensió de 50 mg (0,13 mmol) de $[Au(C\equiv CC_{10}H_7N_2)]_n$ en 10 ml de CH_2Cl_2 s'hi addicionen 28 mg (0,04 mmol) de 1,1,1-*tris*(difenilfosfinometil)età. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 3 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una suspensió groga que es filtra. S'obté una solució lleugerament groga que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 75%.

RMN- 1H (299,9 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,71 (d, $J(H-H) = 1,5$ Hz, 3H, H_6), 8,66 (d, $J(H-H) = 4,2$ Hz, 3H, H_6'), 8,37 (d, $J(H-H) = 8,1$ Hz, 3H, H_3'), 8,30 (d, $J(H-H) = 8,1$ Hz, 3H, H_3), 7,95-7,78 (m, 36H, PPh_2 , H_4 , H_4'), 7,29 (ddd, $J(H-H) = 5,7, 3,6, 0,9$ Hz, 3H, H_5'), 3,46 (d, $J(H-P) = 10,8$ Hz, 6H, P- CH_2), 0,88 (s, 3H, -C- CH_3).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 155,9 (s, C_2), 153,4 (s, C_2'), 152,3 (s, C_6), 149,2 (s, C_6'), 139,9 (s, C_4), 138,3 (d, $J(C-P) = 139$ Hz, P-Au-C \equiv C), 136,9 (s, C_4'), 133,9 (d, $J(C-P) = 14,0$ Hz, C_o Ph), 131,9 (s, C_p Ph), 130,8 (d, $J(C-P) = 55,2$ Hz, C_{ipso} Ph), 129,5 (d, $J(C-P) = 11,4$ Hz, C_m Ph), 123,5 (s, C_5'), 122,1 (s, C_5), 121,2 (s, C_3'), 120,2 (s, C_3), 101,2 (d, $J(C-P) = 26,1$ Hz, P-Au-C \equiv C), 38,8 (d, $J(C-P) = 15,9$ Hz, P- CH_2).

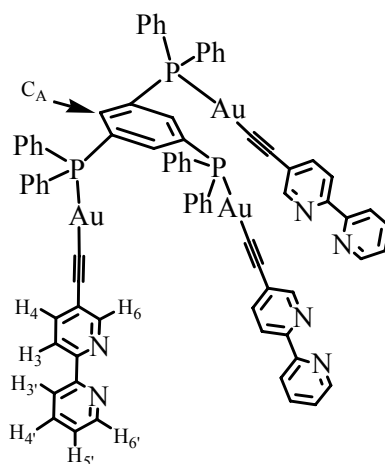
RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (121,4 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 26,5 (s, triphos).

IR (KBr, cm^{-1}): 2116 $\nu(C\equiv C)$.

MS (ESI(+)): $m/z = 877,2$ ($[M+2H^+]^{2+}$, calc.: 877,2).

Anal. Elem.: Calc.: C, 52,75; H, 3,45; N, 4,79. Trobades: C, 52,76; H, 3,41; N, 4,80.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_3(C\equiv CC_{10}H_7N_2)_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (O)



Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites per al compost N. Partint de 50 mg (0,13 mmol) de $[Au(C\equiv CC_{10}H_7N_2)]_n$ i 28 mg (0,04 mmol) de 1,3,5-*tris*(difenilfosfino)benzè. S'obté un sòlid blanc-groc. El rendiment és del 79%.

RMN- 1H (299,9 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,79 (d, $J(H-H) = 1,2$ Hz, 3H, H_6), 8,66 (d, $J(H-H) = 3,3$ Hz, 3H, H_6'), 8,36 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 3H, H_3'), 8,32 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 3H, H_3), 7,88 (dd, $J(H-H) = 6,0, 1,5$ Hz, 3H, H_4), 7,79 (td, $J(H-H) = 5,7, 1,2$ Hz, 3H, H_4'), 7,59-7,44 (m, 33H, PPh_2 , P- C_6H_3 -P), 7,28 (ddd, $J(H-H) = 5,7, 3,6, 0,9$ Hz, 3H, H_5').

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 155,8 (s, C_2), 153,5 (s, C_2'), 152,4 (s, C_6), 149,2 (s, C_6'), 140,2 (t, $J(C-P) = 13,9$ Hz, P- $(C_A)_3C_3H_3$ -P), 139,9 (s, C_4), 137,3 (d, $J(C-P) = 144$ Hz, P-Au-C \equiv C), 136,8 (s, C_4'), 134,3 (d, $J(C-P) = 14,2$ Hz, C_o Ph), 132,5 (s, C_p Ph), 129,7 (d, $J(C-P) = 11,5$ Hz, C_m Ph), 127,5 (d, $J(C-P) = 55,9$ Hz, C_{ipso} Ph), 123,5 (s, C_5'), 121,8 (s, C_5), 121,1 (s, C_3'), 120,2 (s, C_3), 100,8 (d, $J(C-P) = 25,5$ Hz, P-Au-C \equiv C).

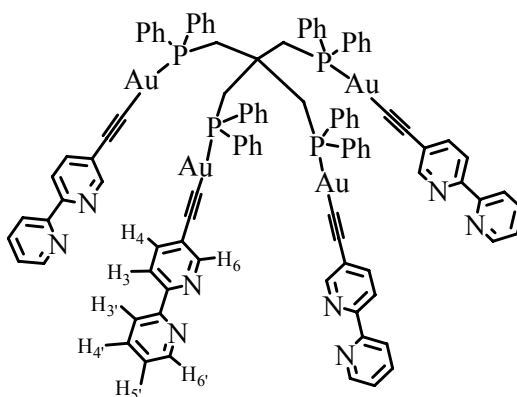
RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (121,4 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 44,0 (s, triphosph).

IR (KBr, cm^{-1}): 2110 $\nu(C\equiv C)$.

MS (ESI(+)): $m/z = 1759,2$ ($[M+H]^+$, calc.: 1759,3); 880,1 ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 880,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 53,26; H, 3,09; N, 4,78. Trobades: C, 53,23; H, 3,03; N, 4,80.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_4(C\equiv CC_{10}H_7N_2)_4(\mu_4\text{-tetraphos})]$ (P)



El procediment és similar al del compost N. Partint de 50 mg (0,13 mmol) de $[Au(C\equiv CC_{10}H_7N_2)]_n$ i 27 mg (0,03 mmol) de 1,1,1,1-tetra(difenilfosfíno)metà. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 77%.

RMN- 1H (299,9 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 8,68 (d, $J(H-H) = 4,2$ Hz, 4H, $H_{6'}$), 8,65 (d, $J(H-H) = 2,1$ Hz, 4H, H_6), 8,38 (d, $J(H-H) = 8,1$ Hz, 4H, $H_{3'}$), 8,31 (d, $J(H-H) = 8,4$ Hz, 4H, H_3), 7,82 (td, $J(H-H) = 7,8, 1,8$ Hz, 4H, $H_{4'}$), 7,73 (dd, $J(H-H) = 8,4, 2,1$ Hz, 4H, H_4), 7,44 (m, 40H, PPh_2), 7,29 (ddd, $J(H-H) = 7,5, 4,8, 1,2$ Hz, 4H, $H_{5'}$), 3,47 (d, $J(H-P) = 10,8$ Hz, 8H, P- CH_2).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (100,0 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 155,9 (s, C_2), 153,3 (s, $C_{2'}$), 152,2 (s, C_6), 149,2 (s, $C_{6'}$), 139,8 (s, C_4), 138,4 (d, $J(C-P) = 140$ Hz, P-Au-C \equiv C), 136,9 (s, $C_{4'}$), 133,9 (br, C_o Ph), 132,0 (s, C_p Ph), 129,7 (br, C_m Ph), 123,5 (s, $C_{5'}$), 122,2 (s, C_5), 121,1 (s, $C_{3'}$), 120,2 (s, C_3), 100,9 (d, $J(C-P) = 26,4$ Hz, P-Au-C \equiv C).

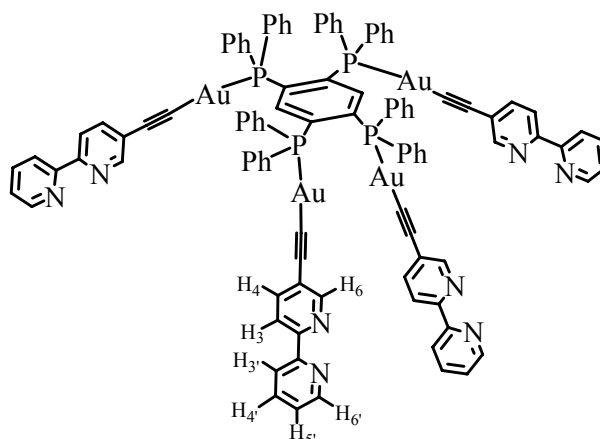
RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (121,4 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 24,3 (s, tetraphos).

IR (KBr, cm^{-1}): 2116 ν (C \equiv C).

MS (ESI(+)): $m/z = 1157,7$ ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 1157,2); 772,1 ($[M+3H]^{3+}$, calc.: 771,8).

Anal. Elem.: Calc.: C, 52,43; H, 3,31; N, 4,84. Trobades: C, 52,46; H, 3,34; N, 4,80.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [Au₄(C≡CC₁₀H₇N₂)₄(μ₄-tetraphosph)] (Q)



El procediment utilitzat és anàleg al del compost N. Partint de 50 mg (0,13 mmol) de [Au(C≡CC₁₀H₇N₂)]_n i 27 mg (0,03 mmol) de 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè. S'obté un sòlid groc cristal·lí. El rendiment és del 60%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,80 (d, *J*(H-H) = 1,5 Hz, 4H, H₆), 8,64 (d, *J*(H-H) = 4,8 Hz, 4H, H_{6'}), 8,35 (d, *J*(H-H) = 8,1 Hz, 4H, H_{3'}), 8,26 (d, *J*(H-H) = 8,4 Hz, 4H, H₃), 7,89 (dd, *J*(H-H) = 8,4, 1,8 Hz, 4H, H₄), 7,77 (td, *J*(H-H) = 7,8, 1,8 Hz, 4H, H_{4'}), 7,40-7,19 (m, 46H, PPh₂, P-C₆H₂-P, H₅).

RMN-¹³C{¹H} (100,0 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 156,0 (s, C₂), 153,1 (s, C_{2'}), 152,4 (s, C₆), 149,1 (s, C_{6'}), 139,9 (s, C₄), 136,8 (s, C_{4'}), 134,5 (br, C_o Ph), 132,3 (s, C_p Ph), 129,4 (br, C_m Ph), 123,5 (s, C_{5'}), 122,5 (s, C₅), 121,2 (s, C_{3'}), 120,2 (s, C₃).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 36,8 (s, tetraphosph).

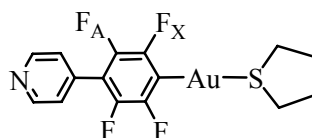
IR (KBr, cm⁻¹): 2107 ν(C≡C).

MS (ESI(+)): *m/z* = 1160,7 ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 1160,2); 773,8 ([M+3H⁺]³⁺, calc.: 773,8).

Anal. Elem.: Calc.: C, 52,82; H, 3,04; N, 4,83. Trobades: C, 52,83; H, 3,03; N, 4,85.

6.5.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS POLINUCLEARS DE Au(I) AMB EL GRUP 4-TETRAFLUOROFENILPIRIDINA

6.5.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [AuC₆F₄C₅H₄N(tht)]

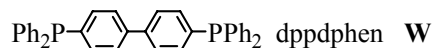
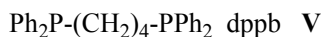
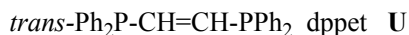
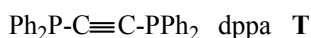
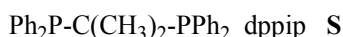
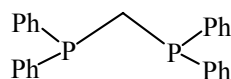
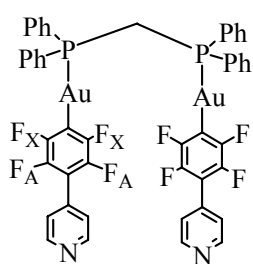


A una solució de 200 mg (0,65 mmol) de BrC₆F₄C₅H₄N en 30 ml de thf a -78 °C s'hi addicionen 0,41 ml (0,65 mmol) n-BuLi. Després de deixar la mescla, de color violeta, en agitació constant durant 1 hora a aquesta temperatura s'hi addicionen 149 mg (0,47 mmol) de [AuCl(tht)]. S'observa la formació d'una solució taronja que evoluciona a groga a mesura que la temperatura va augmentant fins a -15 °C. Seguidament, a aquesta temperatura, s'hi addiciona hexà per induir la precipitació del producte en forma de sòlid blanc, lleugerament lila, que es filtra immediatament i s'asseca al buit tot protegint-lo de la llum. El rendiment és del 40%.

RMN-¹H (250,1 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ(ppm): 8,70 (br, 2H, H_{α-pyr}), 7,50 (br, 2H, H_{β-pyr}), 3,65 (m, 4H, H-2,5 C₅H₈), 1,78 (m, 4H, H-3,4 C₅H₈).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ(ppm): -116,9 (m, 2F_X), -147,8 (m, 2F_A).

6.5.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS BINUCLEARS FLUORATS DE Au(I) AMB PONT DIFOSFINA



SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (R)

A una solució de 200 mg (0,65 mmol) de $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ en 30 ml de thf a -78°C s'hi addicionen 0,41 ml (0,65 mmol) de n-BuLi. Després de deixar la mescla de color violeta, en agitació constant durant 1 hora a aquesta temperatura, s'addicionen 149 mg (0,47 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$. S'observa la formació d'una solució taronja que evoluciona a groga a mesura que la temperatura va augmentant fins a -15°C . Seguidament, a aquesta temperatura, s'hi addicionen 90 mg (0,23 mmol) de dppm i es deixa evolucionar fins a temperatura ambient. S'obté una suspensió lleugerament groga que es filtra amb celita, es concentra i s'hi addiciona hexà per obtenir un sòlid taronja. El sòlid s'extreu amb CH_2Cl_2 i una vegada filtrada la solució s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 17%.

RMN- ^1H (250,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,52 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 5,5$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,75-7,35 (m, 20H, PPh_2), 7,20 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 4,8$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 3,70 (t, 2H, $J(\text{H}-\text{P}) = 10,8$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$).

RMN- ^{19}F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -117,0 (m, 4 F_X), -145,5 (m, 4 F_A).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 33,7 (br, dppm).

IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1101 s, 690 s (dppm).

MS (FAB(+)): $m/z = 1231,4$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 1231,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 45,87; H, 2,46; N, 2,28. Trobades: C, 45,77; H, 2,45; N, 2,23.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (S)

A una solució de 100 mg (0,19 mmol) de $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$ (recentment preparat) en 15 ml CH_2Cl_2 , a temperatura ambient, s'hi addicionen 40 mg (0,09 mmol) de dppip i es deixa agitant durant 2 hores. S'obté una solució lleugerament groga que es filtra, es concentra i s'hi addiciona hexà per obtenir un sòlid blanc. El rendiment és del 65%.

RMN- ^1H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,52 (d, $J(\text{H-H}) = 4,2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,05-7,36 (m, 20H, PPh_2), 7,20 (d, $J(\text{H-H}) = 4,2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 1,80 (t, 6H, $J(\text{H-P}) = 14,7$ Hz, $\text{P-C}(\text{CH}_3)_2\text{-P}$).

RMN- ^{19}F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -117,3 (m, 4F_X), -145,5 (m, 4F_A).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 56,7 (br, dppip).

IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1100 s, 693 s (dppip).

MS (ESI(+)): $m/z = 1259,1$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 1259,1); 630,3 ($[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, calc.: 630,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 46,76; H, 2,72; N, 2,23. Trobades: C, 46,72; H, 2,74; N, 2,24.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (T)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost **R**. Es parteix de 200 mg (0,65 mmol) de $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, 0,41 ml (0,65 mmol) de $n\text{-BuLi}$, 149 mg (0,47 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ i 92 mg (0,23 mmol) de dppa. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 20%.

RMN- ^1H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,72 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,90-7,54 (m, 20H, PPh_2), 7,47 (d, $J(\text{H-H}) = 4,8$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN- ^{19}F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -116,8 (m, 4F_X), -144,5 (m, 4F_A).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 19,4 (br, dppa).

IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1099 s, 692 s (dppa).

MS (ESI(+)): $m/z = 1241,6$ ($[M+H]^+$, calc.: 1241,1); 621,7 ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 621,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 46,47; H, 2,27; N, 2,26. Trobades: C, 46,39; H, 2,24; N, 2,22.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2\text{-dppet})]$ (U)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost S. Es parteix de 150 mg (0,29 mmol) de $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$ i 58 mg (0,14 mmol) de dppet. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 60%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 8,71 (d, $J(H-H) = 4,0$ Hz, 4H, $H_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,74-7,53 (m, 22H, PPh_2 , P-CH=CH-P), 7,42 (d, $J(H-H) = 4,0$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): -117,3 (m, 4F_X), -144,7 (m, 4F_A).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 39,4 (br, dppet).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 688 s (dppet).

MS (ESI(+)): $m/z = 1243,1$ ($[M+H]^+$, calc.: 1243,1); 622,1 ($[M+2H]^{2+}$, calc.: 622,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 46,39; H, 2,43; N, 2,25. Trobades: C, 46,31; H, 2,44; N, 2,21.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (V)

El procediment utilitzat és anàleg al del compost S. Es parteix de 100 mg (0,19 mmol) de $[AuC_6F_4C_5H_4N(tht)]$ i 42 mg (0,09 mmol) de dppb. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 70%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 8,71 (d, $J(H-H) = 6,0$ Hz, 4H, $H_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,74-7,45 (m, 20H, PPh_2), 7,44 (d, $J(H-H) = 5,4$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{-pyr}}$), 2,54 (m, 4H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 1,97 (br, 4H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): -116,9 (m, 4F_X), -144,8 (m, 4F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ (ppm): 39,2 (t, $J(P-F) = 8$ Hz, dppb).

IR (KBr, cm⁻¹): 1435 s, 1098 s, 693 s (dppb).

MS (FAB(+)): $m/z = 1272,4$ ($[M]^+$, calc.: 1272,2).

Anal. Elem.: Calc.: C, 47,19; H, 2,85; N, 2,20. Trobades: C, 47,17; H, 2,84; N, 2,27.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppdph})]$ (W)

Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites per al compost **S**. Es parteix de 100 mg (0,19 mmol) de $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$ i 51 mg (0,09 mmol) de dppdph. S'obté un sòlid blanc. El rendiment és del 60%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,70 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,72-7,47 (m, 28H, PPh_2 , $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-P}$), 7,28 (br, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -116,7 (m, 4 F_X), -144,8 (m, 4 F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 42,9 (t, $J(\text{P-F}) = 8$ Hz, dppdph).

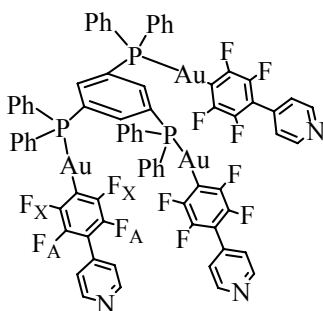
IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1104 s, 692 s (dppdph).

MS (ESI(+)): $m/z = 1369,5$ ($[\text{M}+\text{H}^+]^+$, calc.: 1369,2); 685,8 ($[\text{M}+2\text{H}^+]^{2+}$, calc.: 685,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 50,89; H, 2,65; N, 2,05. Trobades: C, 50,81; H, 2,79; N, 2,03.

6.5.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS POLINUCLEARS FLUORATS de Au(I) AMB PONT TRI I TETRAFOSFINA

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphosph})]$ (X)



El procediment utilitzat és anàleg al del compost **S**. Es parteix 120 mg (0,23 mmol) de $[\text{AuC}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{tht})]$ i 49 mg (0,08 mmol) de 1,3,5-*tris*(difenilfosfíno)benzè. S'obté un sòlid marrons. El rendiment és del 60%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 8,65 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 6H, H_{α-pyr}), 7,82 (t, $J(\text{H-P}) = 12,0$ Hz, 3H, P-C₆H₃-P), 7,54-7,41 (m, 30H, PPh₂), 7,37 (d, $J(\text{H-H}) = 4,4$ Hz, 6H, H_{β-pyr}).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): -117,2 (m, 6F_X), -145,5 (m, 6F_A).

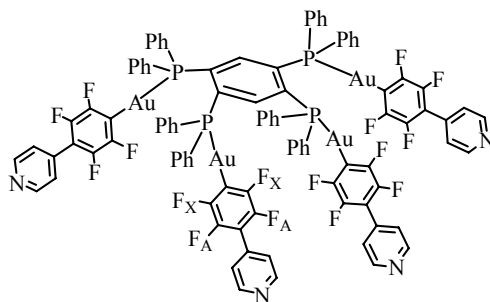
RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 43,3 (br, triphosph).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1101 s, 691 s (triphosph).

MS (ESI(+)): $m/z = 1900,2$ ([M+H⁺]⁺, calc.: 1900,2); $950,6$ ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 950,6).

Anal. Elem.: Calc.: C, 47,41; H, 2,39; N, 2,21. Trobades: C, 47,46; H, 2,41; N, 2,20.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL [Au₄(C₆F₄C₅H₄N)₄(μ₄-tetraphosph)] (Y)



Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites per al compost S. Es parteix de 120 mg (0,23 mmol) de [AuC₆F₄C₅H₄N(tht)] i 48 mg (0,06 mmol) de 1,2,4,5-tetra(difenilfosfino)benzè. S'obté un sòlid groc. El rendiment és del 64%.

RMN-¹H (250,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,60 (d, $J(\text{H-H}) = 5,8$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,40-7,10 (m, PPh₂, P-C₆H₂-P, H_{β-pyr}).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -116,6 (m, 8F_X), -145,1 (m, 8F_A).

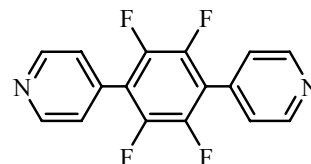
RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 36,9 (br, tetraphosph).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1105 s, 690 s (tetraphosph).

MS (ESI(+)): $m/z = 2507,7$ ([M+H⁺]⁺, calc.: 2507,2); $1254,6$ ([M+2H⁺]²⁺, calc.: 1254,1); $836,7$ ([M+3H⁺]³⁺, calc.: 836,4).

Anal. Elem.: Calc.: C, 46,95; H, 2,33; N, 2,23. Trobades: C, 46,90; H, 2,31; N, 2,20.

6.6.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE L'ARESTA ORGÀNICA, 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè (A)



a) Aïllament de la 4-bromopiridina

Es dissolen 500 mg (2,56 mmol) d'hydroclorur de 4-bromopiridina en 15 ml d'una solució 0,1M de NaOH i tot seguit s'extreu amb èter (3 x 15 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre, es filtra i la solució resultant es deixa 24 hores en agitació contínua amb CaH₂ per tal d'eliminar completament l'aigua del dissolvent.

b) Síntesi del trimetil(4-piridil)estany

La solució de 4-bromopiridina en èter obtinguda tal i com s'explica en l'apartat anterior, es refreda amb un bany de CO₂/isopropanol. Seguidament, s'hi addicionen gota a gota 1,6 ml de *n*-BuLi (1,6 M en hexà) i s'agita durant 1 hora. La solució pren un color rosa i a continuació es deixa evolucionar fins a una temperatura de -40 °C. Tot seguit, s'hi afegeix molt a poc a poc una solució de 512 mg (2,56 mmol) de clorur de trimetilestany en 10 ml èter i es continua l'agitació fins a assolir temperatura ambient.

Passats 30 minuts, s'hidrolitza la mescla final amb una solució saturada de NH₄Cl, s'extreu amb èter (3 x 30 ml) i la fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre. La posterior evaporació del dissolvent condueix a l'obtenció de 314 mg d'un oli marró. El rendiment és del 50%.

RMN-¹H (250,1 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ(ppm): 8,45 (d, *J*(H-H) = 5,4 Hz, 2H, H_{α-pyr}), 7,46 (d, *J*(H-H) = 5,0 Hz, 2H, H_{β-pyr}), 0,32 (s, *J*(H-¹¹⁹Sn) = 57,6 Hz, *J*(H-¹¹⁷Sn) = 54,4 Hz, 9H, -Me).

c) Reacció d'acoblament creuat

Es dissolen 314 mg (1,29 mmol) de trimetil(4-piridil)estany en 75 ml de toluè. Seguidament s'hi afegeixen 133 mg (0,43 mmol) de 1,4-dibromotetrafluorobenzè, 30,3 mg (0,04 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i 183 mg (4,32 mmol) de LiCl (proporció molar 3:1:0,1:10) i s'escalfa la mescla a 110 °C durant 72 hores. Passat aquest temps, la solució resultant s'hidrolitza amb 50 ml d'aigua, s'extreu amb CH_2Cl_2 (3 x 40 ml) i la fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre. Després d'eliminar el CH_2Cl_2 al rotavapor s'obté un sòlid groc pàl·lid que es purifica per cromatografia en columna de SiO_2 . Després de separar part de la trifenilfosfina i productes de partida utilitzant com a eluent CH_2Cl_2 , el producte final impurificat amb trifenilfosfina s'obté en utilitzar com a eluent una mescla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2). La posterior recristal·lització en CHCl_3 permet l'obtenció del producte pur. El rendiment és del 45%.

RMN- ^1H (400,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,81 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,46 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,0 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 150,3 (s, $\text{C}_{\alpha\text{-pyr}}$), 144,1 (dm, $J(\text{C-F}) = 259$ Hz, C-F), 135,2 (s, $\text{C}_{\gamma\text{-py}}$), 130,3 (m, C_q), 124,5 (s, $\text{C}_{\beta\text{-pyr}}$).

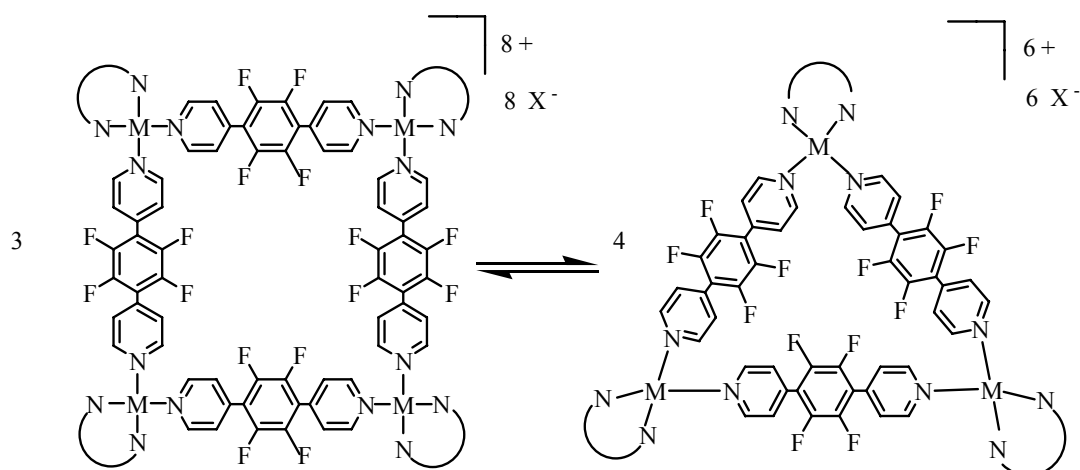
RMN- ^{19}F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -146,4 (s, py- C_6F_4 -py).

IR (KBr cm^{-1}): 1595 m, 1467 s, 981 m.

MS (EI): $m/z = 305,1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, calc.: 305,1); 285,1 ($[\text{M}-\text{F}]^+$, calc.: 285,1)

Anal. Elem.: Calc.: C, 63,19; H, 2,65; N, 9,21. Trobades: C, 62,99; H, 2,69; N, 8,98.

6.7.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLÍGONS MOLECULARS HOMOMETÀL·LICS AMB L'ARESTA ORGÀNICA A



(1aA)₄: M = Pd, NN = bipy, X = NO₃⁻

(1bA)₄: M = Pt, NN = bipy, X = NO₃⁻

(1cA)₄: M = Pd, NN = bipy, X = OTf

(1dA)₄: M = Pt, NN = bipy, X = OTf

(2cA)₄: M = Pd, NN = Me₂bipy, X = OTf

(3aA)₄: M = Pd, NN = ^tBu₂bipy, X = OTf

(3bA)₄: M = Pt, NN = ^tBu₂bipy, X = OTf

(1aA)₃: M = Pd, NN = bipy, X = NO₃⁻

(1bA)₃: M = Pt, NN = bipy, X = NO₃⁻

(1cA)₃: M = Pd, NN = bipy, X = OTf

(1dA)₃: M = Pt, NN = bipy, X = OTf

(2cA)₃: M = Pd, NN = Me₂bipy, X = OTf

(3aA)₃: M = Pd, NN = ^tBu₂bipy, X = OTf

(3bA)₃: M = Pt, NN = ^tBu₂bipy, X = OTf

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT [Pd(bipy)(A)]₄(NO₃)₈ I EL TRIANGLE [Pd(bipy)(A)]₃(NO₃)₆. (1aA)₄/(1aA)₃

A una suspensió de 25 mg (0,06 mmol) de [Pd(NO₃)₂(bipy)] en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen 20 mg (0,06 mmol) de 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'un precipitat groc molt pàl·lid que es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 85%.

(1aA)₄: **RMN-¹H** (250,1 MHz, D₂O 298 K), δ (ppm): 9,21 (d, J (H-H) = 7 Hz, 16H, H _{α -pyr}), 8,37 (d, J (H-H) = 8 Hz, 8H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,27 (m, 8H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 7,92 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 16H, H _{β -pyr}), 7,49 (m, 8H, H₅, H_{5'}, (bipy)), 7,39 (d, J (H-H) = 5,5 Hz, 8H, H₆, H_{6'}, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, D₂O 298 K), δ (ppm): -142,90 (s, -C₆F₄-).

(1aA)₃: **RMN-¹H** (250,1 MHz, D₂O 298 K), δ (ppm): 9,14 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 12H, H _{α -pyr}), 8,38 (m, 6H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,28 (m, 6H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 7,81 (d, J (H-H) = 6 Hz, 12H, H _{β -pyr}), 7,73 (d, J (H-H) = 5,5 Hz, 6H, H₆, H_{6'}, (bipy)), 7,53 (m, 6H, H₅, H_{5'}, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, D₂O 298 K), δ (ppm): -143,15 (s, -C₆F₄-).

(1aA)₄/(1aA)₃: **MS (ESI(+))**: m/z = 434,8 ([Pd(bipy)(A)₂]²⁺, calc.: 435,4); 323,9 ([Pd(bipy)(NO₃)]⁺, calc.: 324,4); 282,8 ([Pd(bipy)(A)]²⁺, calc.: 283,3). **IR** (KBr, cm⁻¹): 1595 m, 1467 s, 980 m, (py-C₆F₄-py); 1548 m, 769 m, (bipy); 1383 vs, 823 m, (NO₃⁻).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT [Pd(bipy)(A)]₄(NO₃)₈ I EL TRIANGLE [Pd(bipy)(A)]₃(NO₃)₆. (1aA)₄/(1aA)₃ i POSTERIOR SUBSTITUCIÓ DEL CONTRAIÓ NO₃⁻ PEL PF₆⁻.

Es dissolen 70 mg (0,025 mmol) de **(1aA)₄/(1aA)₃** (precipitat groc) en 50 ml d'aigua. Es filtra la solució i s'hi addicionen 495 mg (3,03 mmol) de NH₄PF₆ dissolts en 50 ml d'aigua. Passades 2 hores d'agitació constant es filtra el sòlid blanc obtingut, es renta amb èter i s'asseca al buit. El rendiment és del 85%. Es recristal·litza en CH₃NO₂/èter.

(1aA)₄ (PF₆⁻): **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,40 (d, J (H-H) = 10 Hz, 16H, H _{α -pyr}), 8,51 (d, J (H-H) = 10 Hz, 8H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,45 (m, 8H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 8,03 (d, J (H-H) = 10 Hz, 16H, H _{β -pyr}), 7,69 (m, 8H, H₅, H_{5'}, (bipy)), 7,61 (d, J (H-H) = 10 Hz, 8H, H₆, H_{6'}, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (298 K, nitrometà-d₃), δ (ppm): -144,30 (s, -C₆F₄-).

(1aA)₃ (PF₆⁻): **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,32 (d, J (H-H) = 10 Hz, 12H, H _{α -pyr}), 8,52 (m, 6H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,46 (m, 6H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 7,98 (d, J (H-H) = 10 Hz, 6H, H₆, H_{6'}, (bipy)), 7,94 (d, J (H-H) = 10 Hz, 12H, H _{β -pyr}), 7,73 (m, 6H, H₅, H_{5'}, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (298 K, nitrometà-d₃), δ (ppm): -144,21 (s, -C₆F₄-).

(1aA)₄/(1aA)₃ (PF₆⁻): IR (KBr, cm⁻¹): 1618 m, 1476 s, 984 m, (py-C₆F₄-py); 1555 m, 768 m, (bipy); 848 vs (PF₆⁻).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT [Pt(bipy)(A)]₄(NO₃)₈ I EL TRIANGLE [Pt(bipy)(A)]₃(NO₃)₆. (1bA)₄/(1bA)₃

Es dissolen 15 mg (0,03 mmol) de [Pt(NO₃)₂(bipy)] en 4 ml d'H₂O a 60 °C. D'altra banda es dissolen 10 mg (0,03 mmol) de 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè en 8 ml de metanol a la mateixa temperatura. Tot seguit s'afegeix gota a gota la solució de l'aresta sobre la solució del compost de platí i s'agita la mescla reaccionant, tot mantenint la temperatura, observant-se la formació d'una suspensió que passats 50 minuts dona lloc a una solució groga.

Es realitzen diferents controls per RMN de ¹H en D₂O de la solució resultant tirada a sec. Després de cada control es torna a dissoldre el residu en una barreja d'H₂O/MeOH (1:2) i s'agita la mescla a 60 °C durant un nou període de temps. L'experiment s'acaba quan s'observa la descomposició de la major part del producte. Les dades que es donen corresponen a un control fet a les 72 hores de reacció.

(1bA)₄: RMN-¹H (250,1 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,20 (br, 16H, H_{α-pyr}), 8,40 (br, 8H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,33 (br, 8H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 7,97 (br, 8H, H₅, H_{5'}, (bipy)), 7,91 (br, 16H, H_{β-pyr}), 7,57 (br, 8H, H₆, H_{6'}, (bipy)). RMN-¹⁹F (282,2 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): -142,81 (s, -C₆F₄-).

(1bA)₃: RMN-¹H (250,1 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,15 (br, 12H, H_{α-pyr}), 8,40 (br, 6H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,33 (br, 6H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 7,97 (br, 6H, H₅, H_{5'}, (bipy)), 7,81 (br, 12H, H_{β-pyr}), 7,64 (br, 6H, H₆, H_{6'}, (bipy)). RMN-¹⁹F (282,2 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): -142,99 (s, -C₆F₄-).

(1bA)₄/(1bA)₃: IR (KBr, cm⁻¹): 1615 m, 1474 m, 984 s, (py-C₆F₄-py); 1548 m, 776 m, (bipy); 1383 vs, 829 m, (NO₃⁻).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{A})]_4(\text{OTf})_8$ I EL TRIANGLE $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{A})]_3(\text{OTf})_6 \cdot (\text{1cA})_4/(\text{1cA})_3$

A una solució de 18 mg (0,03 mmol) de $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{bipy})]$ en 5 ml CH_2Cl_2 s'hi afegeixen 10 mg (0,03 mmol) de 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè. Després d'agitar la solució resultant durant 24 hores s'observa la formació d'un precipitat groc pàl·lid que es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 60%.

(1cA)₄: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,45 (d, $J(\text{H-H}) = 6,7$ Hz, 16H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,43 (br, 16H, $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_4, \text{H}_4'$, (bipy)), 8,03 (d, 16H, $J(\text{H-H}) = 5,9$ Hz, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$) 7,64 (br, 16H, $\text{H}_5, \text{H}_5', \text{H}_6, \text{H}_6'$, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -143,25 (s, -C₆F₄-).

(1cA)₃: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,37 (d, $J(\text{H-H}) = 6,7$ Hz, 12H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,43 (br, 12H, $\text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_4, \text{H}_4'$, (bipy)), 7,95 (d, 12H, $J(\text{H-H}) = 5,6$ Hz, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$) 7,64 (br, 12H, $\text{H}_5, \text{H}_5', \text{H}_6, \text{H}_6'$, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -143,20 (s, -C₆F₄-).

(1cA)₄/(1cA)₃: **IR** (KBr, cm^{-1}): 1608 m, 1470 s, 987 s, (py-C₆F₄-py); 1545 m, 775 m, (bipy); 1262 vs, 1170 s, 1038 vs, (OTf).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{A})]_4(\text{OTf})_8$ I EL TRIANGLE $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{A})]_3(\text{OTf})_6 \cdot (\text{1dA})_4/(\text{1dA})_3$

Es dissolen 12 mg (0,02 mmol) de $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en 2 ml de CH_3NO_2 , tot seguit s'hi afegeixen 5 mg (0,02 mmol) de 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè. Després d'agitar la solució resultant durant 4 hores s'hi addicionen 10 ml d'èter per induir la precipitació d'un precipitat groc fosc que es filtra i s'asseca al buit.

(1dA)₄: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,43 (d, $J(\text{H-H}) = 6,8$ Hz, 16H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,57 (m, 8H, H_3, H_3' , (bipy)), 8,49 (br, 8H, H_4, H_4' , (bipy)), 8,04 (d, 16H, $J(\text{H-H}) = 6,4$ Hz, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 7,87 (br, 8H, H_6, H_6' , (bipy)), 7,75 (br, 8H, H_5, H_5' , (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -144,10 (s, -C₆F₄-).

(1dA)₃: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,35 (d, J (H-H) = 6,8 Hz, 12H, H _{α -pyr}), 8,58 (m, 6H, H₃, H_{3'}, (bipy)), 8,50 (br, 6H, H₄, H_{4'}, (bipy)), 8,21 (br, 6H, H₆, H_{6'}, (bipy)), 7,95 (d, 12H, J (H-H) = 6,4 Hz, H _{β -pyr}), 7,76 (br, 6H, H₅, H_{5'}, (bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -144,18 (s, -C₆F₄-).

(1dA)₄/(1dA)₃: **MS (ESI(+))**: $m/z = 1757,1$ ([**(1dA)**₄-2(OTf)]²⁺, [Pt₂(bipy)₂(A)₂(OTf)₃]⁺, calc.: 1757,0); 1280,6 ([**(1dA)**₃-2(OTf)]²⁺, sandwich (+4), calc.: 1280,5); 1121,7 ([**(1dA)**₄-3(OTf)]³⁺, calc.: 1121,7); 804,1 ([**(1dA)**₄-4(OTf)]⁴⁺, [**(1dA)**₃-3(OTf)]³⁺, [Pt₂(bipy)₂(A)₂(OTf)₂]²⁺, [Pt(bipy)(A)(OTf)]⁺, calc.: 804,0); 613,4 ([**(1dA)**₄-5(OTf)]⁵⁺, calc.: 613,4); 565,8 ([**(1dA)**₃-4(OTf)]⁴⁺, calc.: 565,8); 486,4 ([**(1dA)**₄-6(OTf)]⁶⁺, calc.: 486,4); 422,8 ([**(1dA)**₃-5(OTf)]⁵⁺, calc.: 422,8). **IR** (KBr, cm⁻¹): 1588 m, 985 s, 824 m, (py-C₆F₄-py); 1549 m, 775 m, (bipy); 1261 vs, 1170 s, 1036 vs, (OTf).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT [Pd(Me₂bipy)(A)]₄ (OTf)₈ I EL TRIANGLE [Pd(Me₂bipy)(A)]₃(OTf)₆. (2cA)₄/(2cA)₃

A una solució de 19 mg (0,03 mmol) de [Pd(OTf)₂(Me₂bipy)] en 7 ml CH₂Cl₂ s'hi afegeixen 10 mg (0,03 mmol) de 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè. Després d'agitar la solució resultant durant 24 hores s'observa la formació d'un precipitat verdós que es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 83%.

(2cA)₄: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,43 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 16H, H _{α -pyr}), 8,33(s, 8H, H₃, H_{3'}, (Me₂bipy)), 8,01 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 16H, H _{β -pyr}), 7,46 (d, J (H-H) = 7 Hz, 8H, H₅, H_{5'}, (Me₂bipy)), 7,40 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 8H, H₆, H_{6'}, (Me₂bipy)), 2,65 (s, 24H, CH₃, (Me₂bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -143,45 (s, -C₆F₄-).

(2cA)₃: **RMN-¹H** (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,35 (d, J (H-H) = 6,5 Hz, 12H, H _{α -pyr}), 8,34(s, 6H, H₃, H_{3'}, (Me₂bipy)), 7,91 (d, J (H-H) = 7 Hz, 12H, H _{β -pyr}), 7,77 (d, J (H-H) = 6 Hz, 6H, H₆, H_{6'}, (Me₂bipy)), 7,51 (d, J (H-H) = 5 Hz, 6H, H₅, H_{5'}, (Me₂bipy)), 2,67 (s, 18H, CH₃, (Me₂bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -143,40 (s, -C₆F₄-).

(2cA)₄/(2cA)₃: MS (ESI(+)): $m/z = 1639,9$ ($[(2cA)_4-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1639,9); 1042,3 ($[(2cA)_4-3(OTf)]^{3+}$, calc.: 1042,3); 1189,9 ($[(2cA)_3-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1189,9). **IR (KBr, cm⁻¹):** 1618 s, 1476 s, 983 vs, (py-C₆F₄-py); 1622 s, 516 s, (Me₂bipy); 1258 vs, 1159 s, 1029 vs, (OTf).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT [Pd(^tBu₂bipy)(A)]₄(OTf)₈ I EL TRIANGLE [Pd(^tBu₂bipy)(A)]₃(OTf)₆. (3aA)₄/(3aA)₃

La síntesi del compost cantonada [Pd(OTf)₂(^tBu₂bipy)] es duu a terme *in situ* seguint el mètode descrit a la bibliografia.¹³

Es dissolen 14 mg (0,03 mmol) de [PdCl₂(^tBu₂bipy)] en 15 ml de CH₂Cl₂ i una gota de thf. Tot seguit s'hi addicionen 16,8 mg (0,06 mmol) d'AgOTf sòlid, es protegeix el matràs de la llum i es deixa en agitació constant durant 24 hores a temperatura ambient. Passat aquest temps, la suspensió es filtra a través de celita i es concentra a sequedat obtenint-se un oli groc que s'asseca al buit. Seguidament, es dissol l'oli en 7 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen 10 mg (0,03 mmol) de 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè i es deixa en agitació durant 12 hores. S'observa l'aparició d'un sòlid gris que es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 35%.

(3aA)₄: RMN-¹H (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,43 (d, J(H-H) = 6,7 Hz, 16H, H _{α -pyr}), 8,51 (br, 8H, H₃, H_{3'}, (^tBu₂bipy)), 8,03 (d, J(H-H) = 5,7 Hz, 16H, H _{β -pyr}), 7,66 (m, 8H, H₅, H_{5'}, (^tBu₂bipy)), 7,46 (d, J(H-H) = 6,2 Hz, 8H, H₆, H_{6'}, (^tBu₂bipy)), 1,44 (s, 72H, C(CH₃)₃, (^tBu₂bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -142,55 (s, -C₆F₄-).

(3aA)₃: RMN-¹H (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,35 (d, J(H-H) = 6,5 Hz, 12H, H _{α -pyr}), 8,52 (br, 6H, H₃, H_{3'}, (^tBu₂bipy)), 7,94 (d, J(H-H) = 6 Hz, 12H, H _{β -pyr}), 7,85 (d, J(H-H) = 6,0 Hz, 6H, H₆, H_{6'}, (^tBu₂bipy)), 7,68 (m, 6H, H₅, H_{5'}, (^tBu₂bipy)), 1,45 (s, 54H, C(CH₃)₃, (^tBu₂bipy)). **RMN-¹⁹F** (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -142,52 (s, -C₆F₄-).

(3aA)₄/(3aA)₃: MS (ESI(+)): $m/z = 1805,0$ ($[(3aA)_4-2(OTf)]^{2+}$, $[Pd_2(4,4'-tBu_2-2,2'-bipy)_2(A)_2(OTf)_3]^+$, calc.: 1805,3); 1316,5 ($[(3aA)_3-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1316,4); 1153,7 ($[(3aA)_4-3(OTf)]^{3+}$, calc.: 1153,8). IR (KBr, cm^{-1}): 1619 s, 1476 m, 983 s, (py-C₆F₄-py); 2960 m, 1277 s, (^tBu₂bipy); 1257 vs, 1160 s, 1030 vs, (OTf).

OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI ENTRE EL QUADRAT $[Pt(^tBu_2bipy)(A)]_4(OTf)_8$ I EL TRIANGLE $[Pt(^tBu_2bipy)(A)]_3(OTf)_6$. **(3bA)₄/(3bA)₃**

Es dissolen 25 mg (0,03 mmol) de $[Pt(OTf)_2(^tBu_2bipy)]$ en 7 ml de CH₂Cl₂ i tot seguit s'hi addicionen 10 mg (0,03 mmol) de 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè. Després d'agitar la solució resultant durant 48 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'un precipitat marró que es filtra i s'asseca al buit. El rendiment és del 30%.

(3bA)₄: RMN-¹H (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,41 (d, J(H-H) = 6 Hz, 16H, H _{α} -pyr), 8,53 (s, 8H, H₃, H_{3'}, (^tBu₂bipy)), 8,03 (d, J(H-H) = 5,5 Hz, 16H, H _{β} -pyr), 7,72 (br, 16H, H₅, H_{5'}, H₆, H_{6'}, (^tBu₂bipy)), 1,46 (s, 72H, C(CH₃)₃, (^tBu₂bipy)). RMN-¹⁹F (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -146,40 (s, -C₆F₄-).

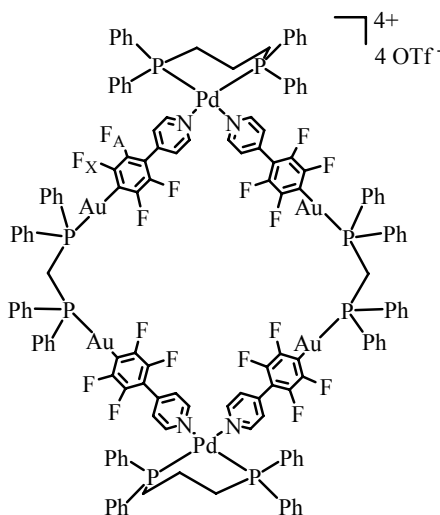
(3bA)₃: RMN-¹H (250,1 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): 9,32 (d, J(H-H) = 6,6 Hz, 12H, H _{α} -pyr), 8,53 (s, 6H, H₃, H_{3'}, (^tBu₂bipy)), 7,94 (d, J(H-H) = 6,5 Hz, 12H, H _{β} -pyr), 7,72 (s, 12H, H₅, H_{5'}, H₆, H_{6'}, (^tBu₂bipy)), 1,47 (s, 72H, C(CH₃)₃, (^tBu₂bipy)). RMN-¹⁹F (282,2 MHz, nitrometà-d₃ 298 K), δ (ppm): -146,24 (s, -C₆F₄-).

(3bA)₄/(3bA)₃: MS (ESI(+)): $m/z = 1981,0$ ($[(3bA)_4-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1981,0); 1448,8 ($[(3bA)_3-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1448,8); 1271,3 ($[(3bA)_4-3(OTf)]^{3+}$, calc.: 1271,3); 916,2 ($[(3bA)_4-4(OTf)]^{4+}$, $[(3bA)_3-3(OTf)]^{3+}$, calc.: 916,2). IR (KBr, cm^{-1}): 1622 s, 1478 m, 985 s, (py-C₆F₄-py); 2980 m, 1278 s, (^tBu₂bipy); 1258 vs, 1160 s, 1030 vs, (OTf).

6.8.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE METAL·LOMACROCICLES HETEROMETÀL·LICS

6.8.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES DERIVATS DEL COMPOST BINUCLEAR FLUORAT DE Au(I) AMB LLIGAND PONT **dppm** (R)

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (**4aR**)₂



A una solució de 10 mg (0,012 mmol) de $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppm})](\text{OTf})_2$ (**4a**) en 5 ml de CH_2Cl_2 , s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (**R**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 90%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,04 (br, 8H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,76-7,35 (m, 80H, PPh_2), 7,11 (d, $J(\text{H-H}) = 4,8$ Hz, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 3,82 (t, 4H, $J(\text{H-P}) = 11,1$ Hz, P- CH_2 -P), 3,29 (m, 8H, P- CH_2 - CH_2 - CH_2 -P), 2,32 (m, 4H, P- CH_2 - CH_2 - CH_2 -P).

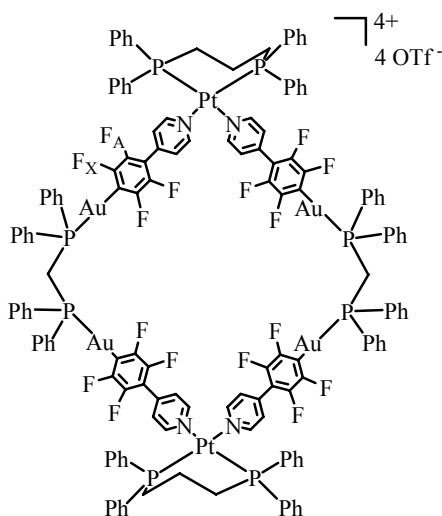
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -115,2 (m, 8 F_X), -145,8 (m, 8 F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 32,9 (br, *P*-Au), 6,2 (s, *P*-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1096 s, 692 s (dppm, dppp), 1253 vs, 1155 s, 1029 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 1897,2 ([**(4aR)**]₂-2(OTf)]²⁺, [Pd(dppp)(**R**)(OTf)]⁺, calc.: 1898,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (**4bR**)₂



Se segueix un procés similar al descrit per al compost (**4aR**)₂. A una solució de 11 mg (0,012 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4b**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppm)] (**R**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 84%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 9,06 (br, 8H, H_{α-pyr}), 7,80-7,34 (m, 80H, PPh₂), 7,14 (d, *J*(H-H) = 5,1 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,86 (t, 4H, *J*(H-P) = 10,8 Hz, P-CH₂-P), 3,39 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,34 (br, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P).

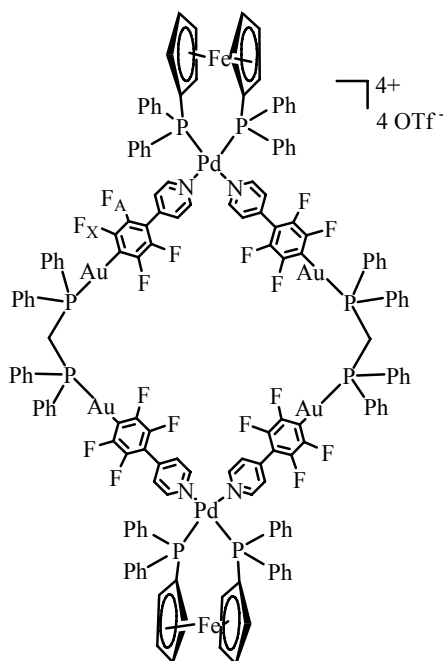
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -114,9 (m, 8F_X), -145,6 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 34,2 (br, *P*-Au), -14,4 (s, *J*(P-Pt) = 3042 Hz, *P*-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1439 s, 1100 s, 695 s (dppm, dppp), 1256 vs, 1153 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 3055,3$ ($[\text{Pt}_6(\text{dppp})_6(\mathbf{R})_6(\text{OTf})_8]^{4+}$, calc.: 3053,7); 2698,9 ($[\text{Pt}_4(\text{dppp})_4(\mathbf{R})_4(\text{OTf})_5]^{3+}$, calc.: 2697,9); 1987,2 ($[(\mathbf{4bR})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, calc.: 1986,2); 1274,8 ($[(\mathbf{4bR})_2-3(\text{OTf})]^{3+}$, calc.: 1274,5).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE ($\mathbf{4cR}$)₂



Se segueix un procés similar al descrit pel compost ($\mathbf{4aR}$)₂. A una solució de 12 mg (0,012 mmol) de $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ ($\mathbf{4c}$) en 5 ml de CH_2Cl_2 , s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (\mathbf{R}) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució violeta que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid violeta. El rendiment és del 89%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): 9,00 (d, $J(\text{H-H}) = 5,7$ Hz, 8H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,91-7,32 (m, 80H, PPh_2), 7,06 (d, $J(\text{H-H}) = 5,4$ Hz, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,91 (s, 8H, H-2,5 C_5H_4), 4,71 (s, 8H, H-3,4 C_5H_4), 3,79 (t, 4H, $J(\text{H-P}) = 10,8$ Hz, P- CH_2 -P).

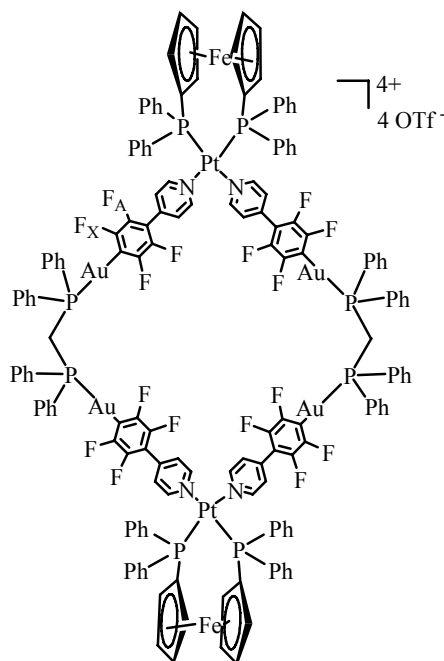
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): -115,8 (m, 8 F_X), -145,5 (m, 8 F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): 34,0 (s, P-Pd), 33,8 (br, P-Au).

IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1100 s, 693 s (dppm, dppf), 1255 vs, 1156 s, 1029 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 2039,2$ ($[(4\mathbf{cR})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{dppf})(\mathbf{R})(\text{OTf})]^+$, calc.: 2040,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE ($4\mathbf{dR}$)₂



El procediment utilitzat és anàleg al del compost ($4\mathbf{aR}$)₂. A una solució de 13 mg (0,012 mmol) de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ ($4\mathbf{d}$) en 5 ml de CH_2Cl_2 , s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppm})]$ (\mathbf{R}) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució d'un color groc intens que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid taronja. El rendiment és del 88%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,04 (d, $J(\text{H-H}) = 5,7$ Hz, 8H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,87-7,33 (m, 80H, PPh_2), 7,10 (d, $J(\text{H-H}) = 5,7$ Hz, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,87 (s, 8H, H-2,5 C_5H_4), 4,68 (s, 8H, H-3,4 C_5H_4), 3,83 (t, 4H, $J(\text{H-P}) = 10,8$ Hz, P- CH_2 -P).

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: -115,3 (m, 8 F_X), -145,0 (m, 8 F_A).

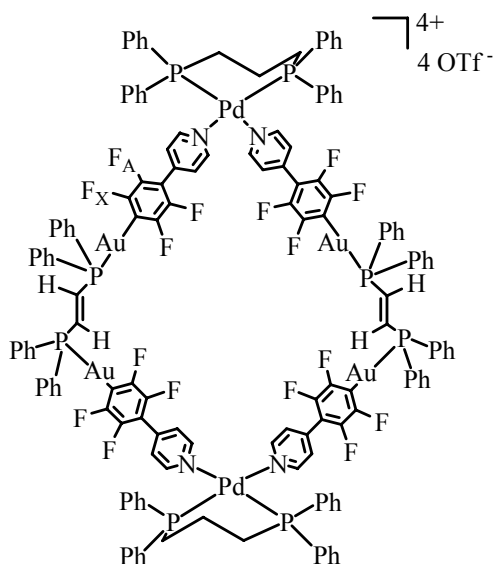
RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 33,8 (br, P-Au), 5,1 (s, P-Pt).

IR (KBr, cm^{-1}): 1436 s, 1097 s, 688 s (dppm, dppf), 1256 vs, 1160 s, 1027 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 2888,5$ ($[\text{Pt}_4(\text{dppf})_4(\mathbf{R})_4(\text{OTf})_5]^{3+}$, calc.: 2887,1); 2129,2 ($[(\mathbf{4dR})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{dppf})(\mathbf{R})(\text{OTf})]^+$, calc.: 2128,1); 1369,5 ($[(\mathbf{4bR})_2-3(\text{OTf})]^{3+}$, calc.: 1369,1); 990,1 ($[(\mathbf{4bR})_2-4(\text{OTf})]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{dppf})(\mathbf{R})]^{2+}$, calc.: 989,6).

6.8.2.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES DERIVATS DEL COMPOST BINUCLEAR FLUORAT DE Au(I) AMB LLIGAND PONT dppet (U)

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE ($\mathbf{4aU}$)₂



A una solució de 10 mg (0,012 mmol) de $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4a**) en 5 ml de CH_2Cl_2 , s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppet})]$ (**U**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució incolora que es filtra, concentra i s'hi addiciona hexà per afavorir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 70%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 9,08 (br, 8H, H_{α-pyr}), 7,65-7,37 (m, 84H, PPh₂, P-CH=CH-P), 7,21 (d, *J*(H-H) = 5,1 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,24 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,28 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P).

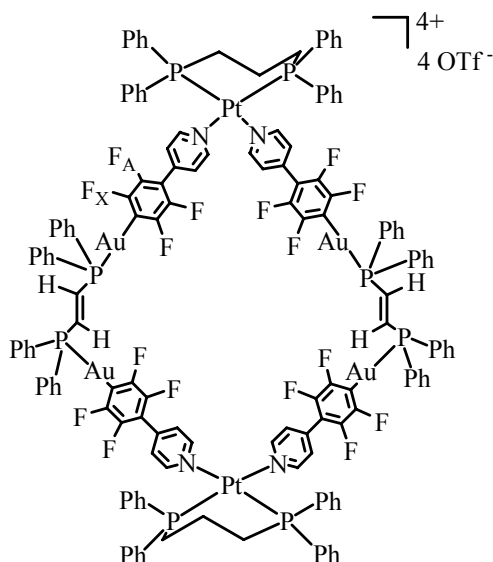
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -116,5 (m, 8F_X), -144,2 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 39,9 (br, *P*-Au), 6,9 (s, *P*-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 688 s (dppet, dppp), 1250 vs, 1150 s, 1021 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2597,3 ([Pd₄(dppp)₄(U)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2596,5); 1911,2 ([**(4aU)**]₂-2(OTf)]²⁺, [Pd(dppp)(U)(OTf)]⁺, calc.: 1910,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (**4bU**)₂



El procediment utilitzat és anàleg al del compost (**4aU**)₂. A una solució de 11 mg (0,012 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4b**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppet)] (**U**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona hexà per afavorir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 9,12 (d, *J*(H-H) = 4,5 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,70-7,37 (m, 84H, *PPh*₂, P-CH=CH-P), 7,21 (d, *J*(H-H) = 5,7 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,34 (m, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,29 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P).

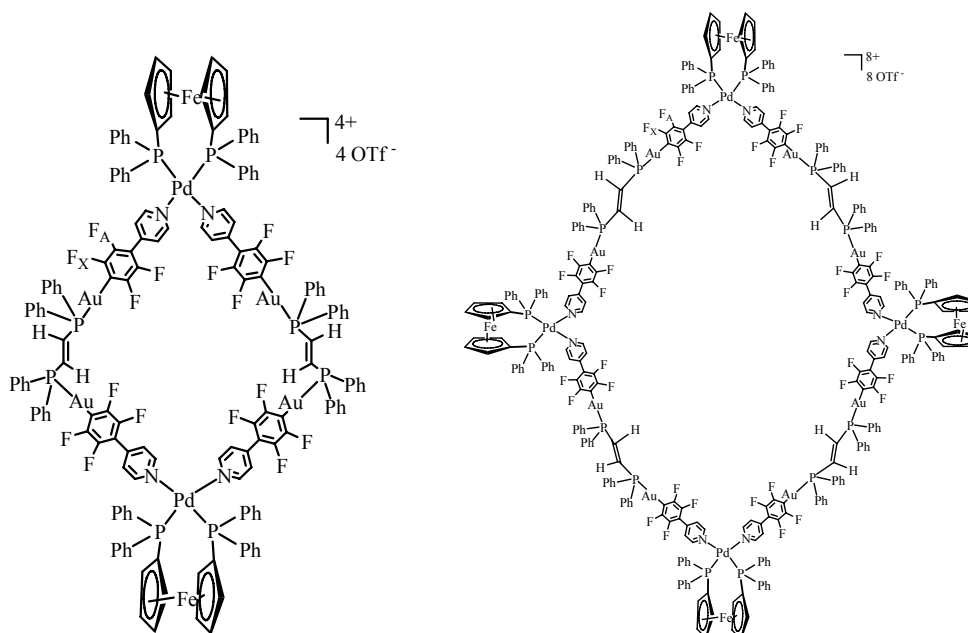
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -116,2 (m, 8F_X), -144,1 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 39,8 (br, P-Au), -14,6 (s, *J*(P-Pt) = 3036 Hz, P-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1439 s, 1100 s, 692 s (dppet, dppp), 1256 vs, 1150 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 4146,8 ([**(4bU)**₂-(OTf)]⁺, calc.: 4145,3); 2715,4 ([Pt₄(dppp)₄(U)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2713,9); 1999,3 ([**(4bU)**₂-2(OTf)]²⁺, calc.: 1999,3).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES (**4cU**)₂/**(4cU)**₄



El procediment utilitzat és anàleg al del compost (**4aU**)₂. A una solució de 12 mg (0,012 mmol) de [Pd(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (**4c**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppet)] (**U**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució vermella que es concentra i s'hi addiciona hexà per afavorir la precipitació d'un sòlid violeta. El rendiment és del 78%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,96 (br, H_{α-pyr}), 7,90-7,49 (m, PPh₂, P-CH=CH-P), 7,12 (br, H_{β-pyr}), 4,88 (br, H-2,5 C₅H₄), 4,61 (br, H-3,4 C₅H₄),

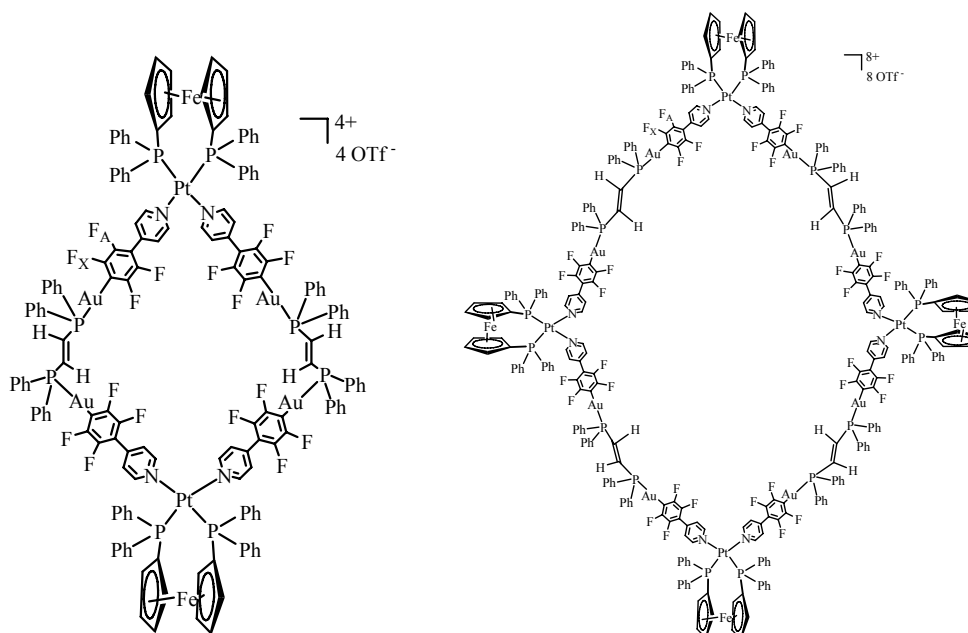
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -116,3 a -116,7 (m, F_X), -143,9 a -144,2 (m, F_A).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 39,9 (br, P-Au), 33,7 (s, P-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 685 s (dppet, dppf), 1256 vs, 1147 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2786,3 ([**(4cU)**]₄-3(OTf)³⁺, calc.: 2785,7); 2051,2 ([**(4cU)**]₂-2(OTf)²⁺, [Pd(dppf)(U)(OTf)]⁺, calc.: 2052,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES **(4dU)**₂/**(4dU)**₄



El procediment utilitzat és anàleg al del compost **(4aU)**₂. A una solució de 13 mg (0,012 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (**4d**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppet)] (**U**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució groga que es concentra i s'hi addiciona hexà per afavorir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,99 (br, H_{α-pyr}), 7,88-7,50 (m, PPh₂, P-CH=CH-P), 7,16 (br, H_{β-pyr}), 4,84 (br, H-2,5 C₅H₄), 4,58 (br, H-3,4 C₅H₄),

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -116,1 i -116,4 (m, F_X), -143,7 a -144,1 (m, F_A).

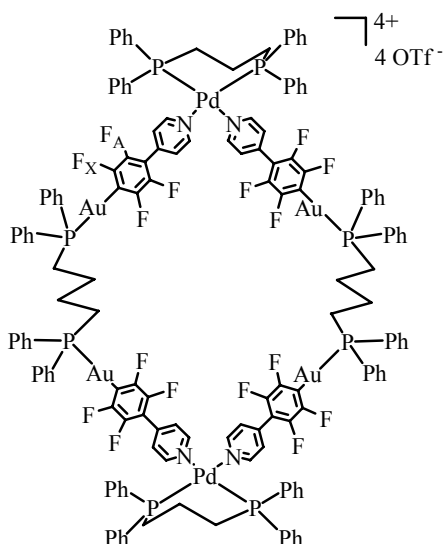
RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 39,6 (br, P-Au), 4,8 (s, J(P-Pt) = 3400 Hz, P-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1437 s, 1100 s, 694 s (dppet, dppf), 1256 vs, 1154 s, 1030 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2904,6 ([**(4dU)**₄-3(OTf)]³⁺, calc.: 2903,1); 2141,2 ([**(4dU)**₂-2(OTf)]²⁺, [Pt(dppf)(U)(OTf)]⁺, calc.: 2140,1).

6.8.3.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES DERIVATS DEL COMPOST BINUCLEAR FLUORAT DE Au(I) AMB LLIGAND PONT dppb (V)

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (**4aV**)₂



A una solució de 10 mg (0,012 mmol) de [Pd(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4a**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppb)] (**V**)

(15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució marronosa que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid color crema. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 9,03 (d, $J(\text{H-H}) = 4,8$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,73-7,44 (m, 80H, PPh₂), 6,99 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,30 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,51 (m, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 2,33 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,01 (m, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

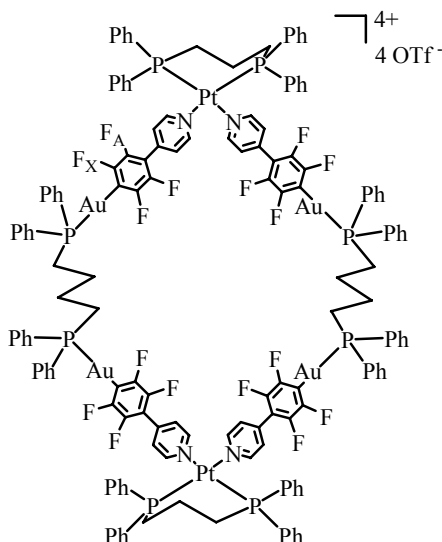
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -115,1 (m, 8F_X), -145,3 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 37,2 (t, $J(\text{P-F}) = 7$ Hz, P-Au), 7,4 (s, P-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 692 s (dppb, dppp), 1250 vs, 1153 s, 1024 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 2985,3$ ([Pd₆(dppp)₆(V)₆(OTf)₈]⁴⁺, calc.: 2984,7); 2637,2 ([Pd₄(dppp)₄(V)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2636,5); 1940,2 ([**(4aV)**₂-2(OTf)]²⁺, calc.: 1940,2); 1243,8 ([**(4aV)**₂-3(OTf)]³⁺, calc.: 1243,8); 669,0 ([Pd(dppp)(OTf)]⁺, calc.: 668,7).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4bV)₂



Se segueix un procés similar al descrit pel compost (**4aV**)₂. A una solució de 11 mg (0,012 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4b**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppb)] (**V**) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 92%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 9,05 (d, *J*(H-H) = 4,8 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,73-7,44 (m, 80H, PPh₂), 7,04 (d, *J*(H-H) = 5,4 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,40 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,52 (m, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 2,33 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,03 (br, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

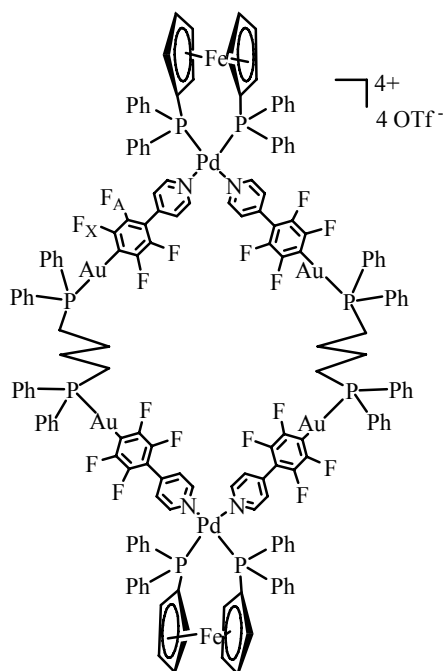
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -114,8 (m, 8F_X), -145,3 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 37,1 (t, *J*(P-F) = 7 Hz, P-Au), -14,2 (s, *J*(P-Pt) = 3038 Hz, P-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1104 s, 688 s (dppb, dppp), 1253 vs, 1153 s, 1027 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 3118,3 ([Pt₆(dppp)₆(V)₆(OTf)₈]⁴⁺, calc.: 3116,8); 2755,3 ([Pt₄(dppp)₄(V)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2754,3); 2029,2 [(**4bV**)₂-2(OTf)]²⁺, calc.: 2028,2); 1302,8 [(**4bV**)₂-3(OTf)]³⁺, calc.: 1302,5); 939,9 [(**4bV**)₂-4(OTf)]⁴⁺, calc.: 939,6).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4cV)₂



El procediment utilitzat és anàleg al del compost (4aV)₂. A una solució de 12 mg (0,012 mmol) de [Pd(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (4c) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppb)] (V) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució vermella que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid violeta. El rendiment és del 81%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,98 (d, *J*(H-H) = 3,0 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,90-7,50 (m, 80H, PPh₂), 6,91 (d, *J*(H-H) = 4,8 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 4,92 (s, 8H, H-2,5 C₅H₄), 4,70 (s, 8H, H-3,4 C₅H₄), 2,53 (m, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P), 2,00 (m, 8H, P-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-P).

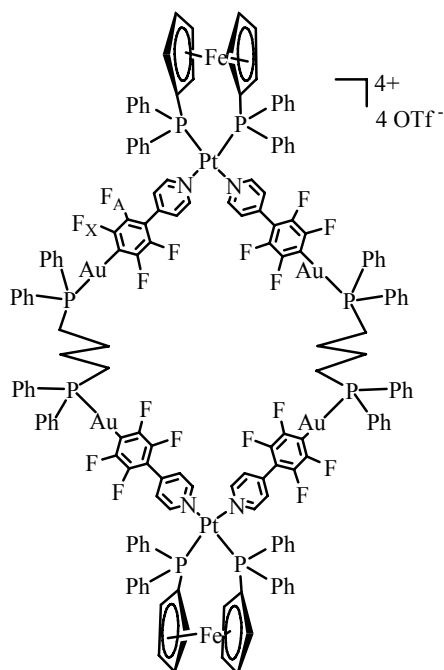
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -115,1 (m, 8F_X), -144,9 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 36,9 (t, *J*(P-F) = 7 Hz, P-Au), 34,2 (s, P-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1439 s, 1097 s, 688 s (dppb, dppf), 1250 vs, 1153 s, 1024 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 2825,8$ ($[\text{Pd}_4(\text{dppf})_4(\text{V})_4(\text{OTf})_5]^{3+}$, calc.: 2825,8); 2082,1 ($[(\mathbf{4cV})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{V})(\text{OTf})]^+$, calc.: 2082,1); 1338,8 ($[(\mathbf{4cV})_2-3(\text{OTf})]^{3+}$, calc.: 1338,4); 966,6 ($[(\mathbf{4cV})_2-4(\text{OTf})]^{4+}$, calc.: 966,6).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE $(\mathbf{4dV})_2$



El procediment utilitzat és anàleg al del compost $(\mathbf{4aV})_2$. A una solució de 13 mg (0,012 mmol) de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ ($\mathbf{4d}$) en 5 ml de CH_2Cl_2 , s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (\mathbf{V}) (15 mg, 0,012 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució groga que es concentra i s'hi addiciona hexà per induir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 92%.

RMN- ^1H (299,9 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): 9,01 (d, $J(\text{H-H}) = 4,8$ Hz, 8H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,88-7,51 (m, 80H, PPh_2), 6,96 (br, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,87 (s, 8H, H-2,5 C_5H_4), 4,66 (s, 8H, H-3,4 C_5H_4), 2,51 (m, 8H, P- CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2 -P), 2,03 (m, 8H, P- CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2 -P).

RMN- ^{19}F (282,2 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): -114,9 (m, 8 F_X), -144,8 (m, 8 F_A).

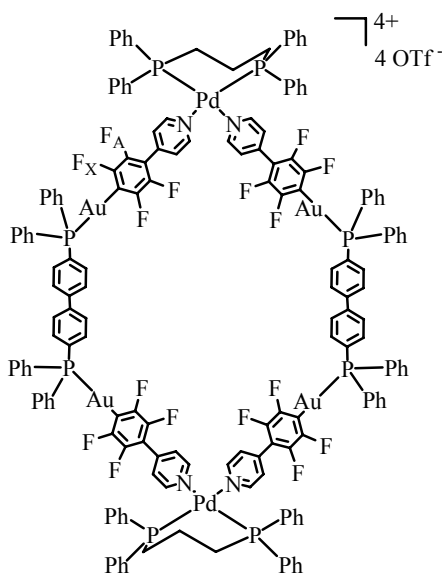
RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 36,9 (br, *P*-Au), 5,4 (s, *J*(*P*-Pt) = 3334 Hz, *P*-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1097 s, 692 s (dppb, dppf), 1250 vs, 1157 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2944,6 ([Pt₄(dppf)₄(V)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2943,2); 2171,2 ([(**4dV**)₂-2(OTf)]²⁺, calc.: 2170,2); 1397,8 ([(**4dV**)₂-3(OTf)]³⁺, calc.: 1395,1).

6.8.4.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES DERIVATS DEL COMPOST BINUCLEAR FLUORAT DE Au(I) AMB LLIGAND PONT dppdp (W)

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4aW**)₂**



A una solució de 9 mg (0,011 mmol) de [Pd(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (**4a**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppdp)] (**W**) (15 mg, 0,011 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució lleugerament groga que es filtra, concentra i s'hi addiciona èter per afavorir la precipitació d'un sòlid marronós. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 8,95 (d, *J*(H-H) = 5,2 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,61-7,30 (m, 96H, *PPh*₂, P-C₆H₄-C₆H₄-P), 7,05 (d, *J*(H-H) = 5,6 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,14 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,20 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P).

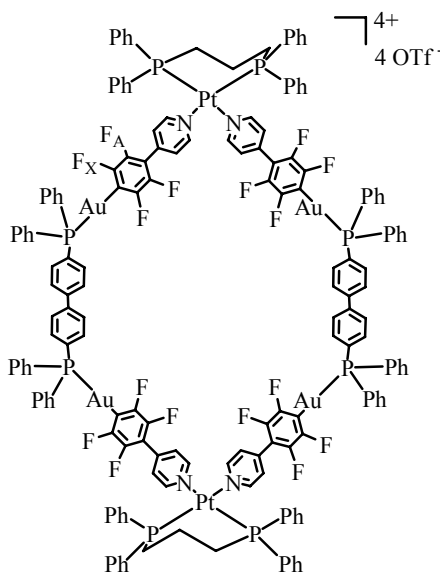
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): -116,8 (m, 8F_X), -144,8 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 42,7 (t, *J*(P-F) = 8 Hz, P-Au), 7,3 (s, P-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 695 s (dppdph, dppp), 1246 vs, 1150 s, 1027 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 3129,6 ([Pd₆(dppp)₆(W)₆(OTf)₈]⁴⁺, calc.: 3128,7); 2765,3 ([Pd₄(dppp)₄(W)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2764,5); 2037,2 [(4aW)₂-2(OTf)]²⁺, [Pd(dppp)(W)(OTf)]⁺, calc.: 2036,2); 667,0 ([Pd(dppp)(OTf)]⁺, calc.: 666,7).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4bW)₂



Se segueix un procés similar al descrit pel compost (4aW)₂. A una solució de 10 mg (0,011 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppp)](OTf)₂ (4b) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppdph)] (W) (15 mg, 0,011 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució incolora que es concentra i s'hi addiciona èter per afavorir la precipitació d'un sòlid blanc. El rendiment és del 90%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 9,04 (d, *J*(H-H) = 5,1 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 7,77-7,36 (m, 96H, *PPh*₂, P-C₆H₄-C₆H₄-P), 7,20 (d, *J*(H-H) = 5,4 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 3,31 (br, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,24 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P).

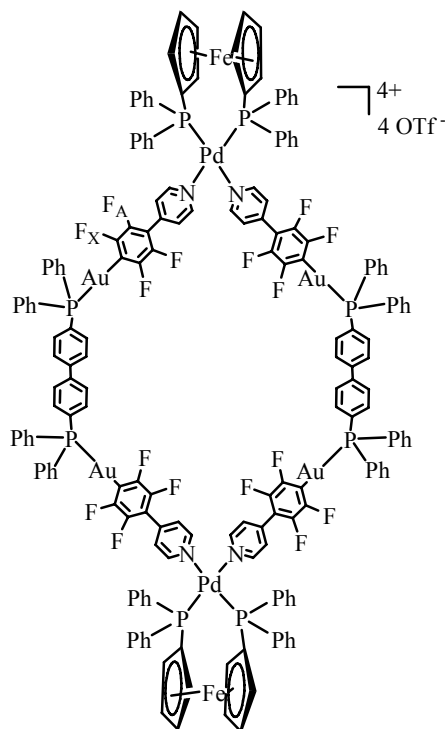
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): -116,6 (m, 8F_X), -144,7 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 42,1 (t, *J*(P-F) = 8 Hz, P-Au), -15,0 (s, *J*(P-Pt) = 3065 Hz, P-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1432 s, 1100 s, 692 s (dppdph, dppp), 1260 vs, 1153 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2125,2 ([**(4bW)**]₂-2(OTf)]²⁺, calc.: 2124,2); 1367,2 ([**(4bW)**]₂-3(OTf)]³⁺, calc.: 1366,5); 988,5 ([**(4bW)**]₂-4(OTf)]⁴⁺, calc.: 987,6).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (**4cW**)₂



El procediment utilitzat és anàleg al del compost (**4aW**)₂. A una solució de 11 mg (0,011 mmol) de [Pd(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (**4c**) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppdph)] (**W**) (15 mg, 0,011 mmol) en el mateix

dissolvent. S'observa la formació d'una solució vermella que es concentra i s'hi addiciona èter per afavorir la precipitació d'un sòlid violeta. El rendiment és del 86%.

RMN-¹H (400,1 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 8,82 (br, 8H, H_{α-pyr}), 7,87-7,50 (m, 96H, PPh₂, P-C₆H₄-C₆H₄-P), 7,12 (d, *J*(H-H) = 5,2 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 4,82 (s, 8H, H-2,5 C₅H₄), 4,62 (s, 8H, H-3,4 C₅H₄),

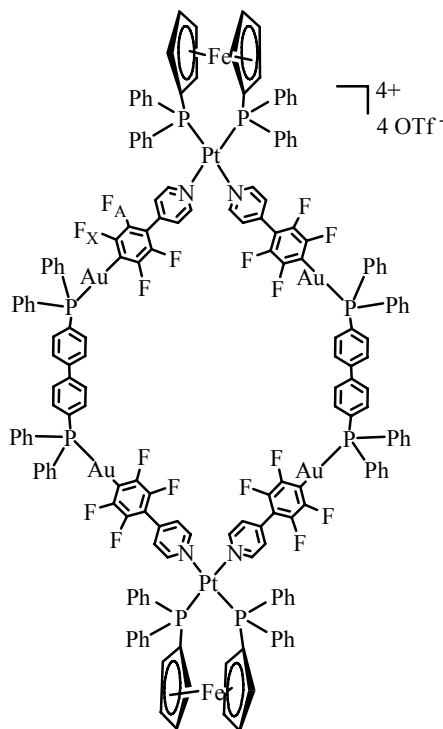
RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): -116,8 (m, 8F_X), -144,7 (m, 8F_A).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 40,5 (t, *J*(P-F) = 8 Hz, P-Au), 31,9 (s, P-Pd).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1097 s, 688 s (dppdph, dppf), 1246 vs, 1153 s, 1024 vs (OTf).

MS (ESI(+)): *m/z* = 2954,9 ([Pd₄(dppf)₄(W)₄(OTf)₅]³⁺, calc.: 2953,8); 2179,2 ([Pd₄(dppf)₄(W)₄(OTf)₄]⁴⁺, [(4cW)₂-2(OTf)]²⁺, [Pd(dppf)(W)(OTf)]⁺, calc.: 2178,1); 1402,5 [(4cW)₂-3(OTf)]³⁺, calc.: 1402,4); 1014,6 [(4cW)₂-4(OTf)]⁴⁺, [Pd(dppf)(W)]²⁺, calc.: 1014,6); 809,0 ([Pd(dppf)(OTf)]⁺, calc.: 809,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4dW)₂



El procediment utilitzat és anàleg al del compost (4aW)₂. A una solució de 12 mg (0,011 mmol) de [Pt(H₂O)₂(dppf)](OTf)₂ (4d) en 5 ml de CH₂Cl₂, s'hi addicionen gota a gota 5 ml d'una solució de [Au₂(C₆F₄C₅H₄N)₂(μ₂-dppdph)] (W) (15 mg, 0,011 mmol) en el mateix dissolvent. S'observa la formació d'una solució groga que es concentra i s'hi addiciona èter per afavorir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (299,9 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 8,89 (br, 8H, H_{α-pyr}), 7,86-7,47 (m, 96H, PPh₂, P-C₆H₄-C₆H₄-P), 7,14 (d, *J*(H-H) = 5,4 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 4,78 (s, 8H, H-2,5 C₅H₄), 4,58 (s, 8H, H-3,4 C₅H₄),

RMN-¹⁹F (282,2 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): -116,6 (m, 8F_X), -144,5 (m, 8F_A).

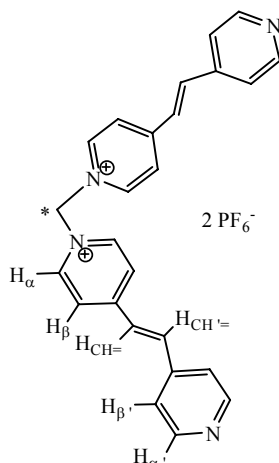
RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, CD₂Cl₂ 298 K), δ(ppm): 41,9 (t, *J*(P-F) = 7 Hz, P-Au), 4,2 (s, *J*(P-Pt) = 3418 Hz, P-Pt).

IR (KBr, cm⁻¹): 1436 s, 1100 s, 695 s (dppdph, dppf), 1253 vs, 1153 s, 1031 vs (OTf).

MS (ESI(+)): $m/z = 3072,6$ ($[\text{Pt}_4(\text{dppf})_4(\mathbf{W})_4(\text{OTf})_5]^{3+}$, calc.: 3071,2); 2267,2 ($[\text{Pt}_4(\text{dppf})_4(\mathbf{W})_4(\text{OTf})_4]^{4+}$, $[(\mathbf{4dW})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, calc.: 2266,2); 1461,8 ($[(\mathbf{4dW})_2-3(\text{OTf})]^{3+}$, calc.: 1461,8); 1059,1 ($[(\mathbf{4dW})_2-4(\text{OTf})]^{4+}$, calc.: 1058,6).

6.9.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LES SUBUNITATS ORGÀNIQUES MONOQUATERNIZADES

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST **Z**·2PF₆



Una solució de *trans*-1,2-bis(4-piridil)etilè (2 g, 10,9 mmol) i CH₂Br₂ (0,77 ml, 10,9 mmol) en CH₃CN (100 ml) s'escalfa a reflux durant 48 hores. Una vegada a temperatura ambient es filtra el sòlid groc obtingut i es renta amb CH₃CN i èter per obtenir el producte **Z**·2Br pur (70%).

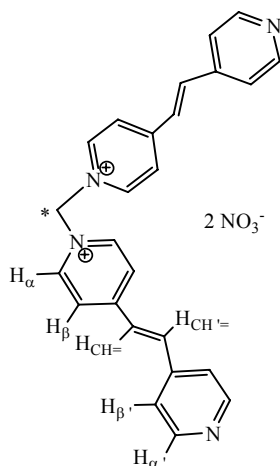
El canvi de contraió a hexafluorofosfat es realitza dissolent **Z**·2Br (1 g, 1,85 mmol) en H₂O (200 ml) i precipitant la sal desitjada mitjançant l'addició d'un excés de KPF₆. Es forma un precipitat de color blau que es renta amb H₂O i s'asseca al buit. S'obté la sal **Z**·2PF₆ amb un rendiment del 68%.

RMN-¹H (500 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 8,84 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 8,70 (d, *J*(H-H) = 6,5 Hz, 4H, H_{α'-pyr}), 8,25 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 4H, H_{β-pyr}), 7,88 (d, *J*(H-H) = 16,0 Hz, 2H, H_{CH=}), 7,61 (d, *J*(H-H) = 16,0 Hz, 2H, H_{CH'=-}), 7,61 (d, *J*(H-H) = 6,5 Hz, 4H, H_{β'-pyr}), 6,84 (s, 2H, -CH₂-).

RMN-¹³C{¹H} (125 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 157,6 (s, C_{ipso-pyr}), 151,7 (s, C_{α'-pyr}), 145,8 (s, C_{α-pyr}), 142,8 (s, C_{ipso'-pyr}), 142,4 (s, C_{CH=}), 127,8 (s, C_{CH'=-}), 126,8 (s, C_{β-pyr}), 122,9 (s, C_{β'-pyr}), 77,5 (s, -CH₂-).

Anal. Elem.: Calc.: C, 44,92; H, 3,32; N, 8,38. Trobades: C, 44,86; H, 3,29; N, 8,34.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST **Z**-2NO₃

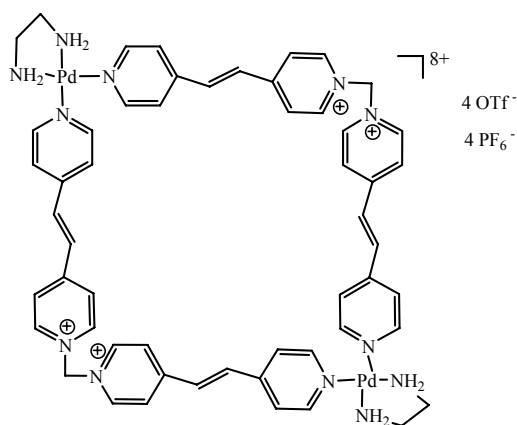


A una solució de **Z**-2PF₆ (0,62 g, 0,93 mmol) en CH₃CN (100 ml) s'afegeix un excés de N^tBu₄NO₃ (0,7g) i s'agita durant 4 hores. Precipita un sòlid rosa que es renta varies vegades amb CH₃CN i tot seguit s'asseca al buit. S'obté un sòlid vermell fosc amb un rendiment de 83%.

RMN-¹H (200 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,14 (d, *J*(H-H) = 6,8 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 8,60 (d, *J*(H-H) = 5,8 Hz, 4H, H_{α'-pyr}), 8,34 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 4H, H_{β-pyr}), 7,92 (d, *J*(H-H) = 16,4 Hz, 2H, H_{CH=}), 7,70 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 4H, H_{β'-pyr}), 7,65 (d, *J*(H-H) = 17 Hz, 2H, H_{CH=}), 7,24 (s, 2H, -CH₂-).

6.10.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS POLÍGONS MOLECULARS AMB SUBUNITATS MONOQUATERNITZADES

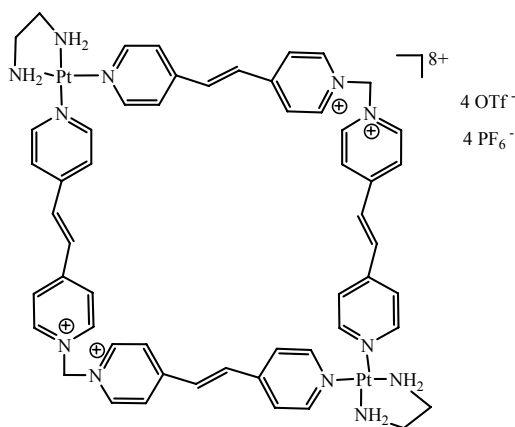
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL POLÍGON MOLECULAR (5aZ)₂·4PF₆⁻·4OTf⁻



Es dissolen 20,1 mg (0,030 mmol) del lligand **Z**·2PF₆ en CD₃CN (3.0 ml) i s'hi afegeixen 15,3 mg (0,033 mmol) del complex **5a**. S'observa la formació d'una solució blava que es caracteritza per RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 8,95 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,82 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,21 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,76 (d, *J*(H-H) = 15,9 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,75 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,62 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH'=}), 6,93 (s, 4H, -CH₂-), 4,29 (br, 8H, -NH₂-), 2,88 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

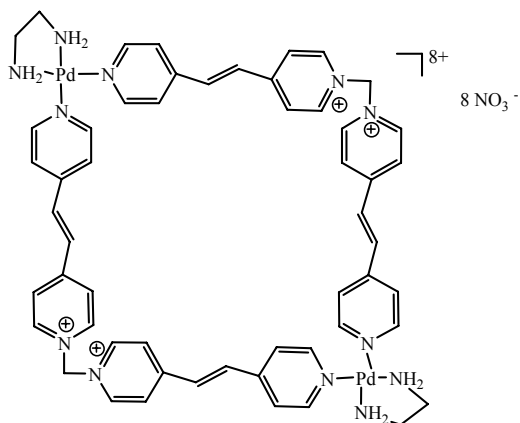
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL POLÍGON MOLECULAR (5bZ)₂·4PF₆·4OTf



Es dissolen 20,1 mg (0,030 mmol) del lligand **Z**·2PF₆ en CH₃CN (3.0 ml) i s'hi afegeixen 18,2 mg (0,033 mmol) del complex **5b**. Es deixa la mescla en agitació a 70 °C durant 5 dies. S'observa la formació d'una solució vermella. L'addició d'èter dona lloc a la precipitació d'un sòlid vermell. El rendiment és del 74%.

RMN-¹H (500 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 8,95 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,80 (d, *J*(H-H) = 6,5 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,21 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,75 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,71 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,64 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 6,92 (s, 4H, -CH₂₋), 4,92 (br, 8H, -NH₂₋), 2,78 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

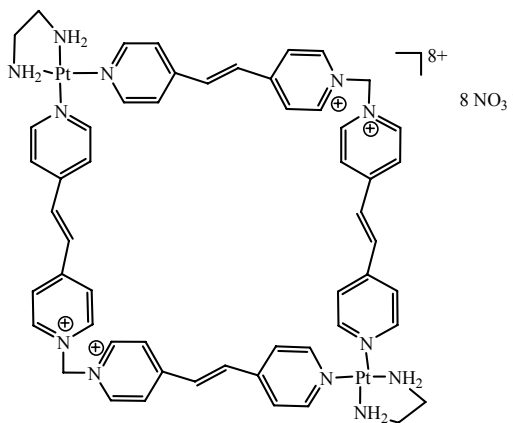
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL POLÍGON MOLECULAR (5a'Z)₂·8NO₃



Es dissolen 4,0 mg (0,008 mmol) del lligand **Z**·2NO₃ en D₂O (4.0 ml) i s'afegeixen 2,3 mg (0,008 mmol) del complex **5a'**. S'observa la formació d'una solució vermella que es caracteritza per RMN.

RMN-¹H (200 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,16 (d, $J(\text{H-H}) = 6,8$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,76 (d, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,26 (d, $J(\text{H-H}) = 6,8$ Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,76 (d, $J(\text{H-H}) = 16,8$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,73 (d, $J(\text{H-H}) = 6,2$ Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,59 (d, $J(\text{H-H}) = 16,4$ Hz, 4H, H_{CH'=}), 7,26 (s, 4H, -CH₂-), 2,89 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL POLÍGON MOLECULAR **(5b'Z)**₂·8NO₃



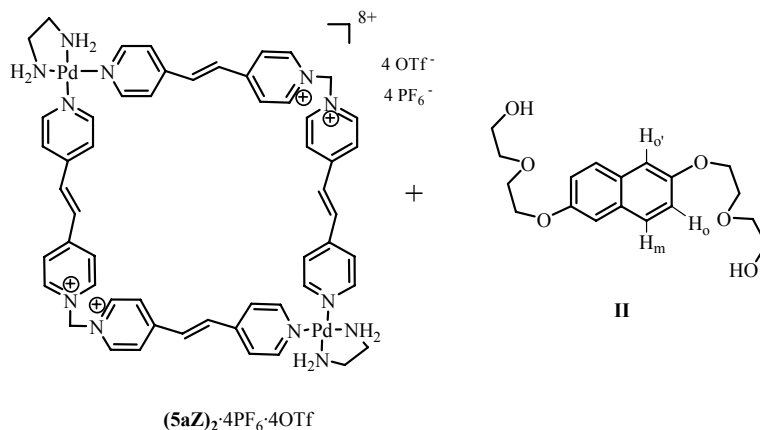
A una solució de **(5bZ)**₂·4PF₆·4OTf (60,0 mg, 0,025 mmol) en CH₃CN (10 ml) s'afegeix un excés de N^tBu₄NO₃ i s'agita durant 4 hores. Precipita un sòlid vermell que es renta diverses vegades amb CH₃CN, tot seguit s'asseca al buit. S'obté un sòlid vermell fosc amb un rendiment del 82%.

RMN-¹H (500 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,07 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,70 (d, *J*(H-H) = 6,5 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,18 (d, *J*(H-H) = 7,0 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,67 (d, *J*(H-H) = 16,0 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,62 (d, *J*(H-H) = 6,5 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,53 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH'=}), 7,17 (s, 4H, -CH₂-).

RMN-¹³C{¹H} (125 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 155,5 (s, C_{ipso-pyr}), 152,1 (s, C_{α'-pyr}), 145,7 (s, C_{ipso'-pyr}), 144,6 (s, C_{α-pyr}), 137,6 (s, C_{CH=}), 129,8 (s, C_{CH'=}), 126,3 (s, C_{β-pyr}), 125,3 (s, C_{β'-pyr}), 77,1 (s, -CH₂-), 47,4 (s, N-(CH₂)₂-N).

6.11.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPOSTOS D'INCLUSIÓ

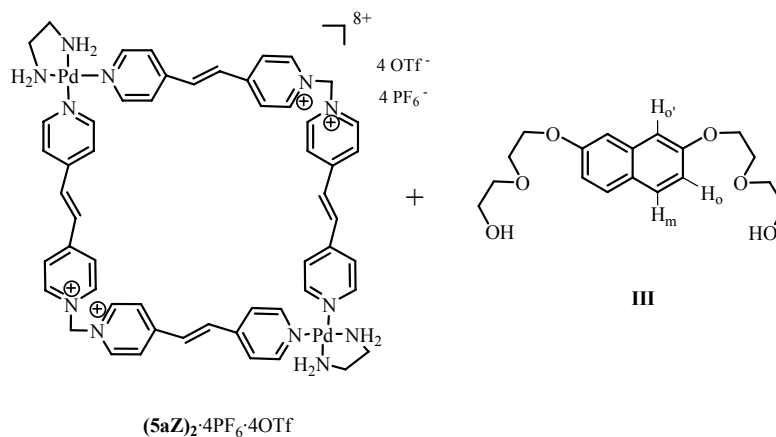
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (7)



A 0,6 ml d'una solució 5 mM de (5aZ)₂·4PF₆·4OTf (solució preparada a partir de Z:2PF₆ + 5a) en CD₃CN s'afegeixen 2,0 mg (6·10⁻³ mmol) de II i la mescla es tracta amb ultrasons durant 2 hores. S'observa un canvi de la solució de blau a verd i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 8,94 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,80 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,17 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,70 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,69 (d, *J*(H-H) = 16,8 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,63 (d, *J*(H-H) = 9,0 Hz, 4H, H_m), 7,55 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,18 (d, *J*(H-H) = 2,4 Hz, 4H, H_{o'}), 6,98 (dd, *J*(H-H) = 8,7, 2,4 Hz, 4H, H_o), 6,92 (s, 4H, -CH₂-), 4,30 (br, 8H, -NH₂-), 4,17 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,84 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,63 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,86 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

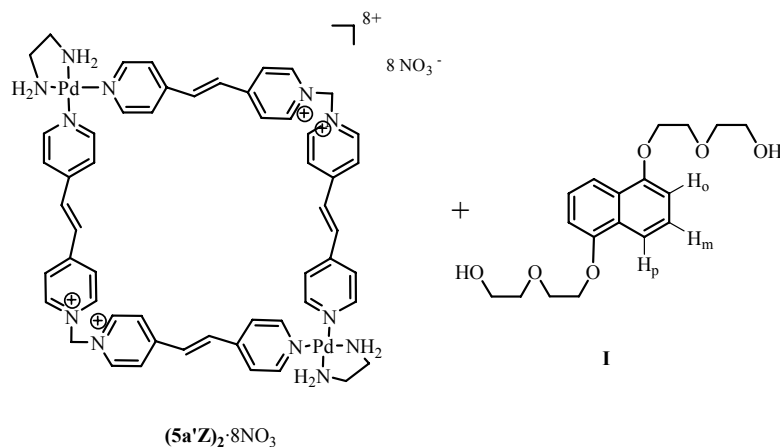
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (8)



A 0,6 ml d'una solució 5 mM de **(5aZ)₂·4PF₆·4OTf** (solució preparada a partir de **Z**·2PF₆ + **5a**) en CD₃CN s'afegeixen 2,0 mg (6·10⁻³ mmol) de **III** i la mescla es tracta amb ultrasons durant 2 hores. S'observa un canvi de la solució de blau a verd i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, CD₃CN 298 K), δ(ppm): 8,94 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,80 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,17 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,71 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,69 (d, *J*(H-H) = 15,6 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,65 (d, *J*(H-H) = 9,0 Hz, 4H, H_m), 7,55 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,14 (d, *J*(H-H) = 2,4 Hz, 4H, H_{o'}), 6,93 (s, 4H, -CH₂-), 6,90 (dd, *J*(H-H) = 8,9, 2,4 Hz, 4H, H_o), 4,31 (br, 8H, -NH₂-), 4,20 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,85 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,63 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,86 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

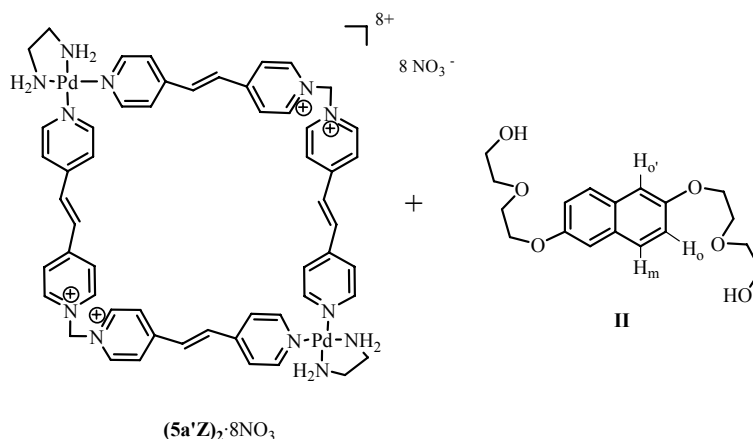
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (9)



A 0,6 ml d'una solució 1 mM de (5a'Z)₂·8NO₃ (solució preparada a partir de Z·2NO₃ + 5a') en D₂O s'afegeixen 0,4 mg (1,2·10⁻³ mmol) de I i la mescla es tracta amb ultrasons durant 2 hores. S'observa un canvi de la solució de vermell clar a vermell fosc i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,16 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,84 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,22 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,76 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,71 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,67 (d, *J*(H-H) = 7,2 Hz, 4H, H_p), 7,53 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,28 (t, *J*(H-H) = 8,1 Hz, 4H, H_m), 7,25 (s, 4H, -CH₂-), 6,91 (d, *J*(H-H) = 7,8 Hz, 4H, H_o), 4,28 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 4,00 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,77 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,94 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

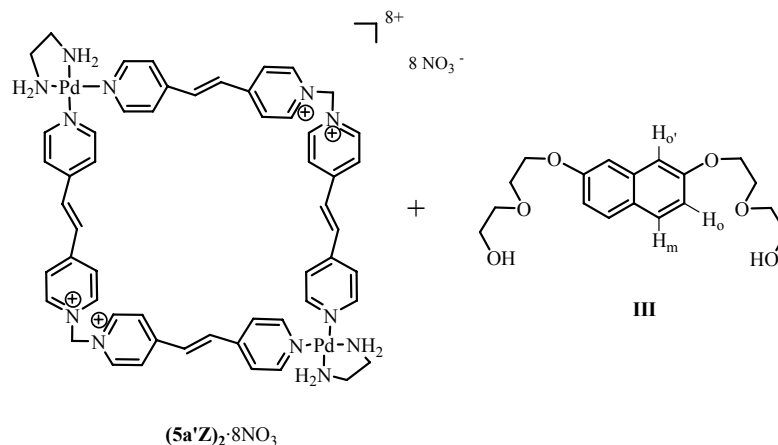
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (10)



A 0,6 ml d'una solució 1 mM de (5a'Z)₂·8NO₃ (solució preparada a partir de Z·2NO₃ + 5a') en D₂O s'afegeixen 0,4 mg (1,2·10⁻³ mmol) de II i la mescla es tracta amb ultrasons durant 2 hores. S'observa un canvi de la solució de vermell clar a vermell fosc i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,18 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,81 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,27 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,76 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,75 (br, 4H, H_{CH=}), 7,59 (d, *J*(H-H) = 16,2 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,28 (br, 4H, H_m), 7,27 (s, 4H, -CH₂-), 7,20 (br, 4H, H_{o'}), 6,92 (br, 4H, H_o), 4,24 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,95 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,77 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,93 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

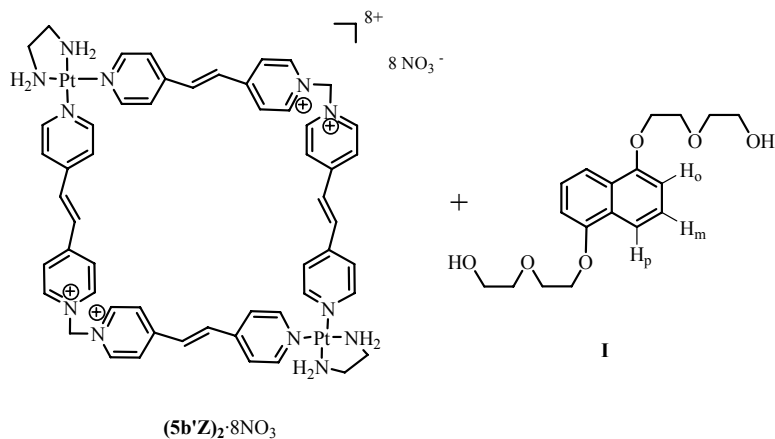
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (11)



A 0,6 ml d'una solució 1 mM de **(5a'Z)₂·8NO₃** (solució preparada a partir de **Z·2NO₃** + **5a'**) en D₂O s'afegeixen 0,4 mg ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mmol) de **III** i la mescla es tracta amb ultrasons durant 2 hores. S'observa un canvi de la solució de vermell clar a vermell fosc i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,13 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,89 (d, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,14 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,72 (d, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,58 (d, $J(\text{H-H}) = 16,5$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,55 (d, $J(\text{H-H}) = 9,0$ Hz, 4H, H_m), 7,39 (d, $J(\text{H-H}) = 16,2$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,20 (s, 4H, -CH₂₋), 7,02 (d, $J(\text{H-H}) = 2,1$ Hz, 4H, H_{o'}), 6,86 (dd, $J(\text{H-H}) = 9,0, 2,4$ Hz, 4H, H_o), 4,19 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,92 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,76 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,94 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

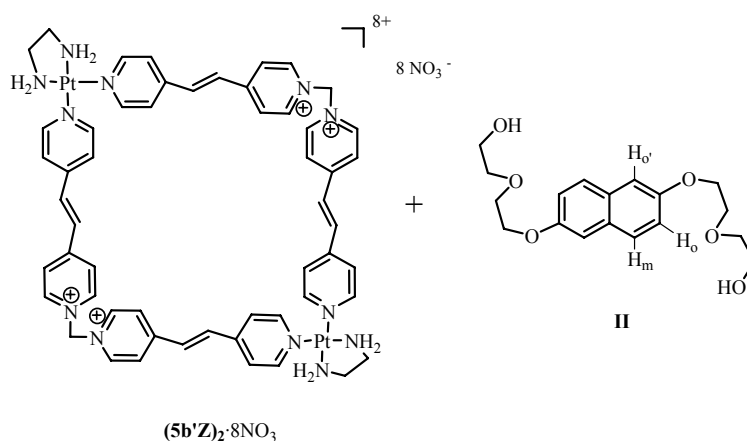
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (12)



A 0,6 ml d'una solució 3,45 mM de **(5b'Z)₂·8NO₃** en D₂O s'afegeixen 1,4 mg ($4,2 \cdot 10^{-3}$ mmol) de **I** i la mescla es tracta amb ultrasons durant 4 hores. S'observa un canvi del color de la solució de vermell clar a vermell fosc i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,17 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,85 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,24 (d, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,73 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,72 (d, $J(\text{H-H}) = 15,3$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,56 (d, $J(\text{H-H}) = 16,2$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,32 (d, $J(\text{H-H}) = 8,1$ Hz, 4H, H_p), 7,26 (s, 4H, -CH₂-), 6,98 (t, $J(\text{H-H}) = 7,8$ Hz, 4H, H_m), 6,65 (d, $J(\text{H-H}) = 7,5$ Hz, 4H, H_o), 4,11 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,89 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,74 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,86 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

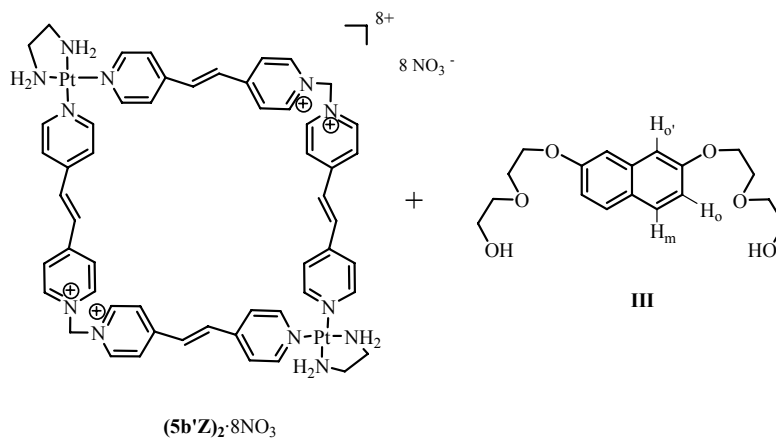
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (13)



A 0,6 ml d'una solució 3,45 mM de (5b'Z)₂·8NO₃ en D₂O s'afegeixen 1,4 mg (4,2·10⁻³ mmol) de **II** i la mescla es tracta amb ultrasons durant 4 hores. S'observa un canvi del color de la solució de vermell clar a taronja i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,19 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,83 (d, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,28 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,76 (d, $J(\text{H-H}) = 16,5$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,74 (d, $J(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,62 (d, $J(\text{H-H}) = 16,2$ Hz, 4H, H_{CH=}), 7,29 (br, 4H, H_m), 7,28 (s, 4H, -CH₂-), 6,95 (br, 4H, H_{o'}), 6,49 (br, 4H, H_o), 4,10 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,89 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,79 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,86 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

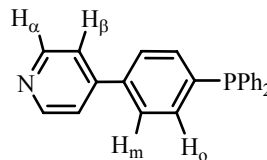
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPOST D'INCLUSIÓ (14)



A 0,6 ml d'una solució 3,45 mM de (5b'Z)₂·8NO₃ en D₂O s'afegeixen 1,4 mg (4,2·10⁻³ mmol) de III i la mescla es tracta amb ultrasons durant 4 hores. S'observa un canvi del color de la solució de vermell clar a groc i s'enregistra l'espectre de RMN de ¹H.

RMN-¹H (300 MHz, D₂O 298 K), δ(ppm): 9,16 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{α-pyr}), 8,86 (d, *J*(H-H) = 6,6 Hz, 8H, H_{α'-pyr}), 8,22 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β-pyr}), 7,72 (d, *J*(H-H) = 6,9 Hz, 8H, H_{β'-pyr}), 7,68 (d, *J*(H-H) = 17,1 Hz, 4H, H_{CH=}), 7,52 (d, *J*(H-H) = 16,5 Hz, 4H, H_{CH'=}), 7,27 (d, *J*(H-H) = 9,6 Hz, 4H, H_m), 7,26 (s, 4H, -CH₂-), 6,79 (d, *J*(H-H) = 1,8 Hz, 4H, H_{o'}), 6,55 (dd, *J*(H-H) = 8,8, 2,1 Hz, 4H, H_o), 4,06 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,86 (br, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 3,76 (br, 16H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH), 2,87 (br, 8H, N-(CH₂)₂-N).

6.12.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LA FOSFINA 4-(4-piridil)fenildifenilfosfina (PN2)



a) Aïllament de la bromopiridina

Es dissolen 5g (0,025 mol) d'hydroclorur de 4-bromopiridina en 100 ml d'una solució 0,1M de NaOH i tot seguit s'extreu amb èter (3 x 75 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre, es filtra i la solució resultant es deixa 24 hores en agitació contínua amb CaH₂ per tal d'eliminar completament l'aigua del dissolvent.

b) Síntesi del trimetil(4-piridil)estany (anàloga a la pàgina 260)

La solució de bromopiridina en èter obtinguda tal com s'explica en l'apartat anterior, es refreda a -78 °C. Seguidament, s'hi addicionen gota a gota 17,6 ml de *n*-BuLi (1,6 M en hexà) i s'agita durant 1 hora. La solució pren un color rosa i a continuació es deixa evolucionar fins a una temperatura de -40 °C. Tot seguit, s'hi afegeix molt a poc a poc una solució de 5,1 g (0,025 mmol) de clorur de trimetilestany en 120 ml èter i es continua l'agitació fins a assolir temperatura ambient.

Passats 30 minuts, s'hidrolitza la mescla final amb una solució saturada de NH₄Cl, s'extreu amb èter (3 x 75 ml) i la fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre. La posterior evaporació del dissolvent condueix a l'obtenció de 3,1 g d'un oli marró. El rendiment és del 50%.

c) Reacció d'acoblament creuat per obtenir el 4-(4-piridil)bromobenzè

Es dissolen 3,1 g (0,012 mol) de trimetil(4-piridil)estany en 100 ml de toluè. Seguidament s'hi afegeixen 2,9 g (0,012 mol) de 1,4-dibromobenzè, 449 mg (0,64 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i 2,7 g (0,064 mol) de LiCl (proporció molar 1:1:0,05:5) i la mescla s'escalfa a 110 °C durant 72 hores. Passat aquest temps, la solució resultant s'hidrolitza amb 80 ml d'una solució saturada de NH_4Cl , s'extreu amb CH_2Cl_2 (3 x 75 ml) i la fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre. Després d'eliminar els dissolvents s'obté un oli groc-marró que es purifica per cromatografia en columna de SiO_2 . Després de separar part de la trifenilfosfina i productes de partida utilitzant com a eluent CH_2Cl_2 , el producte final impurificat amb trifenilfosfina i trimetilestany s'obté en utilitzar com a eluent una mescla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2). La posterior purificació per sublimació a 70 °C permet l'obtenció del producte pur. El rendiment és del 25%.

RMN- ^1H (250,1 MHz, CDCl_3 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 8,67 (d, $J(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 2H, H_α), 7,62 (d, $J(\text{H-H}) = 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{\alpha'}$), 7,50 (d, $J(\text{H-H}) = 9,0$ Hz, 2H, H_β), 7,47 (d, $J(\text{H-H}) = 6,2$ Hz, 2H, H_β).

d) Obtenció de la fosfina 4-(4-piridil)fenildifenilfosfina

A una solució de 250 mg (1,07 mmol) de $\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ en 20 ml de thf a -78 °C s'addicionen 0,67 ml (1,07 mmol) n-BuLi (1,6 M en hexà). Després de deixar la mescla, de color daurat, en agitació constant durant 1 hora, es deixa evolucionar fins a -30 °C. Seguidament es torna a refredar la solució fins a -78 °C i s'hi addicionen 0,19 ml (1,07 mmol) de PPh_2Cl . S'obté una solució lleugerament blava que tot seguit passa a un color daurat. Es deixa evolucionar la mescla fins a temperatura ambient i s'elimina el dissolvent. S'hi addiciona CH_2Cl_2 i es filtra, per a tot seguit induir la precipitació d'un sòlid taronja amb èter. El producte final en forma d'oli s'obté en utilitzar com a eluent una mescla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetonitril}$ (3:1) en una columna de SiO_2 . El posterior tractament amb hexà permet l'obtenció d'un producte sòlid de color blanc. El rendiment és del 40%.

RMN-¹H (250,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): 8,66 (d, $J(\text{H-H}) = 4,7$ Hz, 2H, H_α), 7,66-7,37 (m, 16H, H_o, H_m, H_β, PPh₂).

RMN-³¹P{¹H} (101,1 MHz, CDCl₃ 298 K), δ(ppm): -5,4 (s).

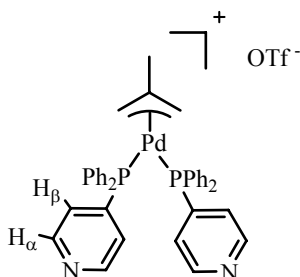
IR (KBr cm⁻¹): 1592 s, 1476 s.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 340,5$ ([M+H]⁺, calc.: 340,1).

Anal. Elem.: Calc.: C, 81,40; H, 5,35; N, 4,13. Trobades: C, 81,39; H, 5,39; N, 4,16.

6.13.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LES SUBUNITATS ANGULARS AL·LÍLIQUES DE Pd(II)

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LA SUBUNITAT ANGULAR DE Pd(II) AMB LA FOSFINA PN1 (PdPN1)



S'addicionen 250 mg (0,59 mmol) de [Pd(η^3 -2-Me-C₃H₄)(COD)](OTf) a una solució de 314 mg (1,19 mmol) de 4-piridildifenilfosfina en 20 ml de CH₂Cl₂. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució taronja que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid taronja. El rendiment és del 75%.

RMN-¹H (400,1 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ(ppm): 8,49 (d, $J(\text{H-H}) = 2,4$ Hz, 4H, H_α), 7,62-7,47 (m, 20H, PPh₂), 7,12 (d, $J(\text{H-H}) = 5,2$ Hz, 4H, H_β), 3,99 (s, 2H_{syn}, Me-C₃H₄), 3,83 (t, $J(\text{H-P}) = 5,2$ Hz, 2H_{anti}, Me-C₃H₄), 2,06 (s, 3H, Me-C₃H₄).

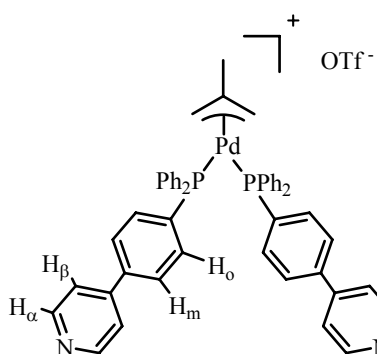
RMN-³¹P{¹H} (101,1 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ(ppm): 21,7 (s, PN1).

IR (KBr cm⁻¹): 1437 ν(al·lil).

MS (ESI(+)): $m/z = 687,1$ ($[M-OTf]^+$, calc.: 687,3).

Anal. Elem.: Calc.: C, 55,95; H, 4,21; N, 3,35. Trobades: C, 55,96; H, 4,27; N, 3,30.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LA SUBUNITAT ANGULAR Pd(II) AMB LA FOSFINA PN2 (PdPN2)



S'addicionen 49 mg (0,12 mmol) de $[Pd(\eta^3\text{-}2\text{-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{COD})](\text{OTf})$ a una solució de 80 mg (0,24 mmol) de 4-(4-piridil)fenildifenilfosfina en 10 ml de CH_2Cl_2 . Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució groga que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid lleugerament groc. El rendiment és del 70%.

RMN- ^1H (250,1 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): 8,61 (br, 4H, H_α), 7,79-7,29 (m, 32H, H_o , H_m , H_β , PPh_2), 3,88 (br, 2H_{anti} , $\text{Me-C}_3\text{H}_4$), 3,69 (br, 2H_{syn} , $\text{Me-C}_3\text{H}_4$), 1,89 (s, 3H, $\text{Me-C}_3\text{H}_4$).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101,1 MHz, CDCl_3 298 K), δ (ppm): 24,1 (s, PN2).

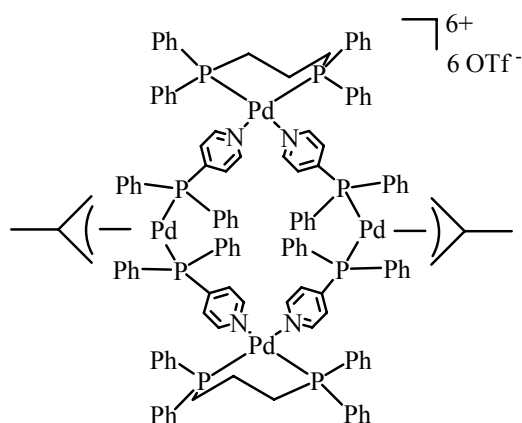
IR (KBr cm^{-1}): 1436 ν (al·lil).

MS (ESI(+)): $m/z = 839,2$ ($[M-OTf]^+$, calc.: 840,2).

Anal. Elem.: Calc.: C, 61,92; H, 4,38; N, 2,83. Trobades: C, 61,95; H, 4,37; N, 2,80.

6.14.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS METAL·LOMACROCICLES AMB LA SUBUNITAT ANGULAR AL·LÍLICA DE Pd(II) PdPN1

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4aPdPN1)₂



A una solució de 76 mg (0,09 mmol) de $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ (**4a**) en 10 ml de CH_2Cl_2 s'addicionen gota a gota 10 ml d'una solució de **PdPN1** (75 mg, 0,09 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució taronja que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 85%.

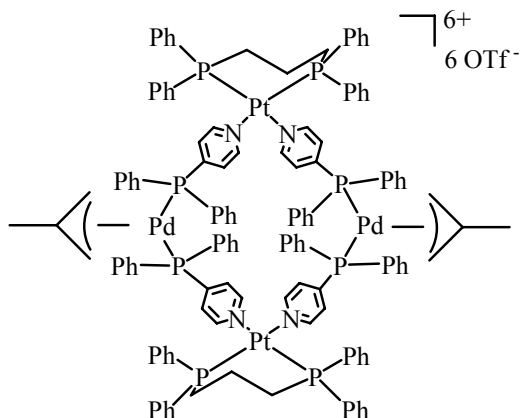
RMN-¹H (299,9 MHz, acetona-d₆ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 9,09 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 8H, H_α), 7,94-7,07 (m, 84H, H_β , PPh_2), 6,80 (br, 4H, H_β), 3,80 (s, 4 H_{syn} , Me-C₃H₄), 3,33 (m, 8H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,49 (m, 4H, P-CH₂-CH₂-CH₂-P), 2,25 (t, $J(\text{H-P}) = 5,1$ Hz, 4 H_{anti} , Me-C₃H₄), 1,96 (s, 6H, Me-C₃H₄).

RMN-³¹P{¹H} (121,4 MHz, acetona-d₆ 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 24,5 (s, PN1), 5,1 (s, P-Pd).

IR (KBr cm⁻¹): 1437 v(al·lil).

MS (ESI(+)): $m/z = 3159,3$ ($[(\text{4aPdPN1})_2-(\text{OTf})]^{1+}$, calc.: 3159,1); 1505,1 ($[(\text{4aPdPN1})_2-2(\text{OTf})]^{2+}$, $[\text{Pd}_2(\text{dppp})(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{PN1})_2(\text{OTf})_2]^{1+}$, calc.: 1505,1).

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL METAL·LOMACROCICLE (4bPdPN1)₂



A una solució de 56 mg (0,07 mmol) de $[Pt(H_2O)_2(dppp)](OTf)_2$ (**4b**) en 10 ml de CH_2Cl_2 s'addicionen gota a gota 10 ml d'una solució de **PdPN1** (64 mg, 0,07 mmol) en el mateix dissolvent. Després de deixar la mescla en agitació constant durant 2 hores a temperatura ambient s'observa la formació d'una solució groga que es concentra i s'hi addiciona èter per induir la precipitació d'un sòlid groc. El rendiment és del 80%.

RMN-¹H (299,9 MHz, acetona-d₆ 298 K), δ (ppm): 9,13 (d, $J(H-H) = 5,4$ Hz, 8H, H_α), 7,95-7,07 (m, 84H, H_β , PPh_2), 6,86 (br, 4H, H_β), 3,88 (s, 4 H_{syn} , Me- C_3H_4), 3,43 (m, 8H, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$), 2,44 (m, 4H, P- $CH_2-CH_2-CH_2-P$), 2,25 (t, $J(H-P) = 5,1$ Hz, 4 H_{anti} , Me- C_3H_4), 1,97 (s, 6H, Me- C_3H_4).

RMN-³¹P{¹H} (101,3 MHz, $CDCl_3$ 298 K), δ (ppm): 24,8 (s, PN1), -16,7 (s, $J(P-Pt) = 3088$ Hz, P-Pt).

IR (KBr cm^{-1}): 1437 v(al·lil).

MS (ESI(+)): $m/z = 3336,5$ ($[(4bPdPN1)_2-(OTf)]^{1+}$, calc.: 3335,3); 1593,7 ($[(4bPdPN1)_2-2(OTf)]^{2+}$, calc.: 1593,1).

6.15.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Coco, S.; Gomez-Sal, P.; Martin, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2200-2208.
- (2) Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Barquero, N.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 646-659.
- (3) Dellaciana, L.; Haim, A. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1984**, *21*, 607-608.
- (4) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 443-449.
- (5) Mounir, M.; Tesi doctoral: 2005.
- (6) Yu, S. Y.; Fujita, M.; Yamaguchi, K. *Dalton Transactions* **2001**, 3415-3416.
- (7) Gilbert T. Morgan, F. H. B. *Journal of the Chemical Society* **1934**, 965-971.
- (8) Navarro, J. A. R.; Romero, M. A.; Salas, J. M.; Quiros, M. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3277-3283.
- (9) Diver, C.; Lawrance, G. A. *Dalton Transactions* **1988**, 931-934.
- (10) Field, J. S.; Haines, R. J.; Summerton, G. C. *Journal of Coordination Chemistry* **2003**, *56*, 1149-1155.
- (11) Gutiérrez, A.; Màster experimental: 2004.
- (12) Ferrer, M.; Gutiérrez, A.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Rang, A.; Engeser, M. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3395-3406.
- (13) Qin, Z. Q.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3967-3974.
- (14) Hill, G. S.; Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Dalton Transactions* **1996**, 1809-1813.
- (15) Stang, P. J.; Cao, D. H.; Saito, S.; Arif, A. M. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6273-6283.
- (16) Stang, P. J.; Olenyuk, B.; Fan, J.; Arif, A. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 904-908.

- (17) Ferrer, M.; Mounir, M.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Maestro, M. A. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5890-5899.
- (18) Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, A. J. *Journal of the Chemical Society* **1964**, 1585.
- (19) White, D. A. *Inorganic Syntheses* **1972**, *13*, 55-62.
- (20) Hino, J. K.; Dellaciana, L.; Dressick, W. J.; Sullivan, B. P. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1072-1080.
- (21) Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorganic Syntheses* **1982**, *21*, 74-78.
- (22) Hewertso, W.; Watson, H. R. *Journal of the Chemical Society* **1962**, 1490.
- (23) Baldwin, R. A.; Cheng, M. T. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 1572.
- (24) Jia, G. C.; Puddephatt, R. J.; Scott, J. D.; Vittal, J. J. *Organometallics* **1993**, *12*, 3565-3574.
- (25) Tunney, S. E.; Stille, J. K. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 748-753.
- (26) Christina, H.; Mcfarlane, E.; Mcfarlane, W. *Polyhedron* **1988**, *7*, 1875-1879.
- (27) Schmidbaur, H.; Stutzer, A.; Bissinger, P. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1992**, *47*, 640-644.
- (28) Newkome, G. R.; Hager, D. C. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 947-949.
- (29) Hirsivaara, L.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *633*, 66-68.
- (30) Blanco, V.; Chas, M.; Abella, D.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13978-13986.
- (31) Drew, H. D. K.; Pinkard, F. W.; Preston, G. H.; Wardlaw, W. *Journal of the Chemical Society* **1932**, 1895-1909.
- (32) Popov, L. V.; Zheligovskaya, N. N.; Grevtsev, A. M.; Kharina, E. A.; Spitsyn, V. I. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science* **1977**, *26*, 1548-1549.
- (33) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Chemistry Letters* **1991**, 1031-1032.

(34) Amabilino, D. B.; Anelli, P. L.; Ashton, P. R.; Brown, G. R.; Cordova, E.; Godinez, L. A.; Hayes, W.; Kaifer, A. E.; Philp, D.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; Williams, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11142-11170.

(35) Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Boyd, S. E.; Brown, C. L.; Gillard, R. E.; Kocian, O.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 26-37.

(36) Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. *Journal of Magnetic Resonance Series A* **1995**, *115*, 260-264.

(37) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8251-8260.

(38) Ditchfie.R *Molecular Physics* **1974**, *27*, 789-807.

(39) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.

(40) Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.

(41) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.

(42) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123-141.

Conclusions

1.- La reacció de les fosfines (dppm, dppip, dppa, dppe, dppp, dppb, dppf, triphos, triphosph, i tetrphos) amb el polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})]_n$ ha permès sintetitzar compostos acetilènics de Au(I) bi, tri i tetrametàl·lics amb piridines terminals. Malgrat les seves característiques donadores, aquests compostos no han estat útils com a metal·lolligands per a reaccions d'autoassemblatge.

2.- La determinació de les estructures cristal·lines dels compostos $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppip})]$ (**C**), $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppa})]$ (**D**), $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppe})]$ (**E**), $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppp})]$ (**F**), $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**G**) i $[\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3(\mu_3\text{-triphos})]$ (**J**) mostra que la presència d'interaccions intramoleculares i/o intermoleculares depèn de la naturalesa de la cadena que actua de pont.

3.- La reacció de les fosfines (triphos, triphosph, tetrphos i tetrphosph) amb el polímer $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)]_n$ ha permès sintetitzar compostos acetilènics de Au(I) tri i tetrametàl·lics amb bipyridines terminals.

4.- Els resultats obtinguts en l'estudi fotofísic dels compostos acetilènics de Au(I) semblen indicar, que la presència d'interaccions aurofíliques intramoleculares provoca un eixamplament de les bandes en els espectres d'absorció. A més, l'anàlisi dels espectres d'emissió no mostra cap correlació entre l'existència d'interaccions $\text{Au}\cdots\text{Au}$ i la posició i/o intensitat de les bandes.

5.- S'han sintetitzat compostos polinuclears de Au(I), amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina terminal i lligands polifosfina pont (dppm, dppip, dppa, dppet, dppb, dppdph, triphosph i tetrphosph). Aquests compostos han mostrat ser aptes per actuar com a metal·lolligands en reaccions d'autoassemblatge.

6.- S'ha sintetitzat l'aresta 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè (**A**) a partir d'un acoblament creuat d'*Stille* entre el 1,4-dibromotetrafluorobenzè i el derivat estànnic trimetil(4-

piridil)estany. Aquest mètode ha suposat una millora significativa en el rendiment si es compara amb el que utilitza el derivat de *Grignard* del 1,4-dibromotetrafluorobenzè.

7.- La reacció de les cantonades $[M(X)_2(NN)]$ ($M = Pd, Pt$; $X = NO_3^-, OTf^-$; $NN = bipy, Me_2bipy$ i tBu_2bipy) amb l'aresta fluorada 1,4-*bis*(4-piridil)tetrafluorobenzè (**A**) ha permès obtenir polígons moleculars quadrats i triangulars en equilibri en diferents dissolvents. L'estudi per espectrometria de masses d'alta resolució ESI-FT-ICR ha permès evidenciar, en la majoria de casos, de manera inequívoca la presència d'un quadrat i un triangle molecular en equilibri.

8.- El càlcul del paràmetre NICS (nucleus independent chemical shift) per als protons $H_{6,6'}$ de les biperidines en funció del valor de l'angle N-Pt-N de l'espècie model $[Pt(bipy)(py)_2]$, ha permès demostrar teòricament, que aquests protons experimenten una major variació de desplaçament cap a camps més alts en passar de les espècies triangulars a les quadrades, deguda principalment, al corrent d'anell produït per la piridina de la subunitat fluorada **A**.

9.- La reacció d'autoassemblatge entre les cantonades $[M(H_2O)_2(PP)](OTf)_2$ ($M = Pd, Pt$; $PP = dppp, dppf$) i els compostos binuclears de Au(I) amb el grup 4-tetrafluorofenilpiridina terminal $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppm)]$ (**R**), $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppet)]$ (**U**), $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppb)]$ (**V**) i $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppdph)]$ (**W**), ha conduït a l'obtenció de metal·locicles heterometàl·lics (2 + 2). No obstant, la combinació entre la subunitat $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppet)]$ (**U**) i les cantonades de Pd i Pt amb lligand dppf, **4c** i **4d** ha donat lloc a un equilibri entre les espècies (2 + 2) i (4 + 4). L'estudi per espectrometria de masses d'alta resolució ha permès corroborar la formació d'aquestes espècies. A més, els càlculs teòrics realitzats mitjançant el programa CERIUS2 han mostrat una menor diferència d'energia entre els macrocicles (2 + 2) i (4 + 4) per als derivats de la subunitat $[Au_2(C_6F_4C_5H_4N)_2(\mu_2-dppet)]$ (**U**), que per a derivats anàlegs on només s'obté l'espècie (2 + 2).

10.- L'estudi per difracció de raigs X de monocristall dels compostos derivats de la subunitat $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\mu_2\text{-dppb})]$ (**V**) i les cantonades $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ha evidenciat la formació dels metal·lomacrocicles (2 + 2). Aquestes estructures macrocícliques mostren un plegament en estat sòlid afavorit per l'establiment d'interaccions $\pi\text{-}\pi$ *stacking*. Els càlculs teòrics realitzats mitjançant el programa CERIUS2 han demostrat clarament una major estabilitat relativa de la disposició plegada, envers la oberta, per a aquestes espècies.

11.- S'han preparat, mitjançant reaccions d'autoassemblatge, quadrats moleculars de pal·ladi i platí derivats del lligand *trans*-1,2-*bis*(4-piridil)etilè monoquaternitzat (**Z**) i de les cantonades $[\text{M}(\text{X})_2(\text{en})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{NO}_3^-, \text{OTf}^-$). Aquestes espècies han resultat ser aptes per a actuar com a hostes en processos de reconeixement molecular de substrats tipus *bis*(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)naftalens tant en aigua com en acetonitril, sent més importants les interaccions receptor-substrat en medi aquós. L'estudi mitjançant espectroscòpia UV-Vis ha permès determinar que l'estequiometria d'associació és 1(receptor):2(substrat).

12.- L'estudi per difracció de raigs X de monocristall del compost derivat del lligand *trans*-1,2-*bis*(4-piridil)etilè monoquaternitzat (**Z**) i la cantonada $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{en})]$ ha evidenciat la formació del quadrat molecular, així com l'existència d'una cavitat interna àmplia adequada per a formar compostos d'inclusió.

13.- S'ha sintetitzat el lligand ambidentat (4-(4-piridil)fenildifenilfosfina) (**PN2**) i s'ha utilitzat, gràcies a la seva capacitat per unir-se selectivament pels àtoms de fòsfor a centres de pal·ladi, per a l'obtenció d'un metal·lolligand organometàl·lic apte per a participar en reaccions d'autoassemblatge.

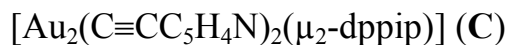
14.- La reacció d'autoassemblatge entre el metal·lolligand angular $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(4\text{-piridildifenilfosfina})_2](\text{OTf})$ (**PdPN1**) i les cantonades $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ha donat lloc a la formació de nous metal·lomacrocicles (2 + 2) de pal·ladi i platí amb grups

Conclusions

al·lil. L'estudi del comportament fluxional d'aquestes espècies per RMN de ^1H en diferents dissolvents i a diferents temperatures, mostra que l'espècie experimenta complexos processos dinàmics que poden involucrar als enllaços M-N i/o a la unitat Pd-al·lil.

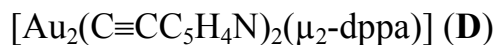
Annex

Dades cristal·logràfiques del compost binuclear



Fórmula empírica	$\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2$
Pes molecular	1010,58
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, $P\bar{1}$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 11,315(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 81,34(4)^\circ$ $b = 14,579(16) \text{ \AA}$ $\beta = 82,50(3)^\circ$ $c = 22,790(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 71,70(6)^\circ$
Volum	$V = 3515(4) \text{ \AA}^3$
Z, densitat (calculada)	4, 1,910 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	8,462 mm ⁻¹
F(000)	1928
Dimensions del cristall	0,09 x 0,05 x 0,05 mm
Interval de θ	2,03 a 29,97°
Índex d'interval	$-15 \leq h \leq 15$ $-20 \leq k \leq 20$ $0 \leq l \leq 32$
Reflexions recollides / úniques	20429 / 20429 [R(int) = 0,0180]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	20429 / 0 / 851
GOF	0,908
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1174
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,1326, wR2 = 0,1449

Dades cristal·logràfiques del compost binuclear



Fórmula empírica	$\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{Au}_4\text{N}_4\text{P}_4$
Pes molecular	1985,03
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, $P\bar{1}$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 12,546(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 87,34(3)^\circ$ $b = 12,882(5) \text{ \AA}$ $\beta = 70,99(3)^\circ$ $c = 12,987(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 61,33(2)^\circ$
Volum	$V = 1725(15) \text{ \AA}^3$
Z, densitat (calculada)	1, 1,910 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	8,615 mm ⁻¹
F(000)	940
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	2,63 a 30,00°
Índex d'interval	$-16 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 18$
Reflexions recollides / úniques	12217 / 12217 [R(int) = 0,0609]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	8202 / 0 / 416
GOF	1,125
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0616, wR2 = 0,1808
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,0862, wR2 = 0,1978

Dades cristal·logràfiques del compost binuclear



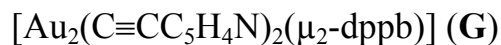
Fórmula empírica	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2$
Pes molecular	1056,23
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, $P\bar{1}$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 12,622(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 112,61(4)^\circ$ $b = 13,086(13) \text{ \AA}$ $\beta = 93,52(4)^\circ$ $c = 14,774(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 114,42(6)^\circ$
Volum	$V = 1979(2) \text{ \AA}^3$
Z, densitat (calculada)	2, 1,772 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	7,615 mm ⁻¹
F(000)	1006
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	2,07 a 29,96°
Índex d'interval	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 16$ $0 \leq l \leq 20$
Reflexions recollides / úniques	11474 / 11474 [R(int) = 0,0000]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	11474 / 6 / 379
GOF	0,859
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0484, wR2 = 0,1091
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,1826, wR2 = 0,1479

Dades cristal·logràfiques del compost binuclear



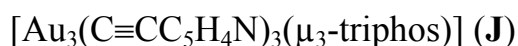
Fórmula empírica	$\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2$
Pes molecular	1010,58
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, $P\bar{1}$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 26,381(15) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6,845(4) \text{ Å}$ $\beta = 117,64(2)^\circ$ $c = 23,218(7) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volum	$V = 3714(3) \text{ Å}^3$
Z, densitat (calculada)	4, 1,807 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	8,007 mm ⁻¹
F(000)	1928
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	3,11 a 29,99°
Índex d'interval	$-33 \leq h \leq 34$ $-7 \leq k \leq 8$ $-31 \leq l \leq 29$
Reflexions recollides / úniques	12464 / 4041 [R(int) = 0,0355]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	4041 / 0 / 213
GOF	1,135
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0383, wR2 = 0,1062
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,0413, wR2 = 0,1087

Dades cristal·logràfiques del compost binuclear



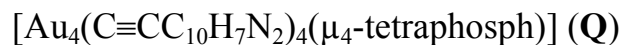
Fórmula empírica	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2$
Pes molecular	1400,34
Temperatura	193(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, $P\bar{1}$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 8,692(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 65,24(2)^\circ$ $b = 12,475(5) \text{ \AA}$ $\beta = 75,72(3)^\circ$ $c = 13,937(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 71,00(3)^\circ$
Volum	$V = 1286(10) \text{ \AA}^3$
Z, densitat (calculada)	1, 1,807 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	6,210 mm ⁻¹
F(000)	678
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	1,62 a 29,99°
Índex d'interval	$-10 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 18$
Reflexions recollides / úniques	6173 / 6173 [R(int) = 0,0451]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	6173 / 6 / 298
GOF	1,120
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0425, wR2 = 0,1269
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,0490, wR2 = 0,1387

Dades cristal·logràfiques del compost trinuclear



Fórmula empírica	$\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{Au}_3\text{N}_3\text{P}_3$
Pes molecular	1819,11
Temperatura	193(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, $P2_1/c$
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 14,102(6) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,755(6) \text{ Å}$ $\beta = 100,201(3)^\circ$ $c = 33,292(7) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volum	$V = 6818(4) \text{ Å}^3$
Z, densitat (calculada)	4, 1,772 Mg/m^3
Coefficient d'absorció	$6,825 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	3492
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	2,56 a $30,00^\circ$
Índex d'interval	$-19 \leq h \leq 19$ $0 \leq k \leq 19$ $0 \leq l \leq 46$
Reflexions recollides / úniques	14839 / 14839 [R(int) = 0,0438]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	14839 / 6 / 749
GOF	1,110
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0620$, $wR2 = 0,1740$
Índex R (totes les dades)	$R1 = 0,0979$, $wR2 = 0,1976$

Dades cristal·logràfiques del compost tetranuclear



Fórmula empírica	$\text{C}_{120}\text{H}_{112}\text{Au}_4\text{N}_8\text{P}_4$
Pes molecular	2577,92
Temperatura	200(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Ortoròmbic, Pbcn
Dimensions de la cel·la unitària	$a = 18,968(6) \text{ Å} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 26,452(8) \text{ Å} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 20,5749(13) \text{ Å} \quad \gamma = 90^\circ$
Volum	$V = 10323(5) \text{ Å}^3$
Z, densitat (calculada)	4, 1,659 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	5,873 mm ⁻¹
F(000)	5056
Dimensions del cristall	0,3 x 0,17 x 0,13 mm
Interval de θ	3,02 a 23,01°
Índex d'interval	$-20 \leq h \leq 20$ $-29 \leq k \leq 28$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflexions recollides / úniques	93906 / 7185 [R(int) = 0,0552]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	7185 / 0 / 520
GOF	1,071
Índex R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0718, wR2 = 0,1978
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,1, wR2 = 0,1852

Dades cristal·logràfiques del compost A

Fórmula empírica	C ₁₆ H ₈ F ₄ N ₂
Pes molecular	304,24
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, C2/c
Dimensions de la cel·la unitària	a = 17,126(10) Å α = 90° b = 5,919(5) Å β = 100,56(3)° c = 12,376(8) Å γ = 90°
Volum	V = 1233,3(15) Å ³
Z, densitat (calculada)	4, 1,639 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	0,141 mm ⁻¹
F(000)	616
Dimensions del cristall	0,2 x 0,1 x 0,1 mm
Interval de θ	2,42 a 30,00°
Índex d'interval	-23 ≤ h ≤ 22 0 ≤ k ≤ 7 0 ≤ l ≤ 17
Reflexions recollides / úniques	1693 / 1693 [R(int) = 0,0262]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	1693 / 0 / 1018
GOF	1,207
Índex R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0586, wR2 = 0,1315
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,0651, wR2 = 0,1368

Dades cristal·logràfiques del compost (5aZ)₂·4PF₆·4OTf

Fórmula empírica	C ₉₃ H ₉₆ F ₄₂ N ₂₁ O ₂₄ P _{4,5} Pd ₃ S ₆
Pes molecular	3340,83
Temperatura	100(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Monoclínic, C2/m
Dimensions de la cel·la unitària	a = 27,957(2) Å α = 90° b = 19,8218(14) Å β = 111,639(2)° c = 36,046(4) Å γ = 90°
Volum	V = 18567(3) Å ³
Z, densitat (calculada)	4, 1,195 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	0,487 mm ⁻¹
F(000)	6690
Dimensions del cristall	0,37 x 0,23 x 0,04 mm
Interval de θ	0,61 a 25,12°
Índex d'interval	-33 ≤ h ≤ 32 -22 ≤ k ≤ 23 -38 ≤ l ≤ 42
Reflexions recollides / úniques	69150 / 16981 [R(int) = 0,1089]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	16981 / 89 / 919
GOF	1,512
Índex R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1481, wR2 = 0,4005
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,2306, wR2 = 0,4487

Dades cristal·logràfiques del compost **(4cV)₂**

Fórmula empírica	C ₁₆₈ H ₁₂₈ Au ₄ F ₁₆ Fe ₂ N ₄ P ₈ Pd ₂ ·3(CF ₃ O ₃ S)
Pes molecular	4362,08
Temperatura	100(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, Pī
Dimensions de la cel·la unitària	a = 18,469(3) Å α = 72,490(7)° b = 20,767(5) Å β = 77,266(7)° c = 27,836(6) Å γ = 65,159(7)°
Volum	V = 9185(3) Å ³
Z, densitat (calculada)	2, 1,577 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	3,710 mm ⁻¹
F(000)	4262
Dimensions del cristall	0,34x 0,18 x 0,03 mm
Interval de θ	1,11 a 18,85°
Índex d'interval	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 25
Reflexions recollides / úniques	116525 / 14285 [R(int) = 0,144]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	14285 / 258 / 624
GOF	1,286
Índex R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1195, wR2 = 0,3031
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,1954, wR2 = 0,3703

Dades cristal·logràfiques del compost **(4dV)₂**

Fórmula empírica	C ₁₅₉ H ₃₀₀ Au ₄ F ₂₁ Fe ₂ N ₄ O ₆ P ₈ Pt ₂ S ₂
Pes molecular	4062,26
Temperatura	293(2) K
Longitud d'ona	0,71073 Å
Sistema cristal·lí, grup espacial	Triclínic, Pī
Dimensions de la cel·la unitària	a = 18,36(5) Å α = 74,65(10)° b = 21,63(8) Å β = 77,19(10)° c = 28,20(3) Å γ = 66,44(14)°
Volum	V = 9813(47) Å ³
Z, densitat (calculada)	2, 1,375 Mg/m ³
Coefficient d'absorció	4,690 mm ⁻¹
F(000)	3790
Interval de θ	3,01 a 22,00°
Índex d'interval	-19 ≤ h ≤ 19 -22 ≤ k ≤ 22 -28 ≤ l ≤ 29
Reflexions recollides / úniques	65017 / 22326 [R(int) = 0,1940]
Mètode de refinament	Matriu completa dels mínims quadrats
Dades / restringits / paràmetres	22326 / 0 / 1045
GOF	1,355
Índex R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1569, wR2 = 0,3819
Índex R (totes les dades)	R1 = 0,2167, wR2 = 0,4377

