

CAPÍTOL 6: *Part Experimental*

6.1.- GENERAL

Totes les manipulacions s'han realitzat sota atmosfera de nitrogen, utilitzant línia de buit i tubs de tipus Schlenk.

Els dissolvents tetrahidrofuran, èter, pentà, hexà, dioxà, toluè i diglisme s'han destil·lat sobre sodi i benzofenona, el diclorometà i l'etanol sobre hidrur de calci, el metanol i el nitrometà sobre clorur de calci, i la dimetilformamida i la piridina anhidre s'han utilitzat sense cap tractament previ.

Per a les mesures de fluorescència s'ha emprat diclorometà, benzè i ciclohexà de qualitat HPLC, així com aigua Milli Q.

Per tal de sintetitzar els productes que es descriuen en aquesta memòria s'han emprat els següents reactius comercials: Mo(CO)₆, Na, NEt₄Br, FeCl₃, n-BuLi, Ag(CF₃SO₃), PdCl₂, HgCl₂, Tl₂CO₃, PPh₄Cl, MgSO₄, Na₂SO₄, CuI, CuCl, ReCl(CO)₃, 4-cianobenzè, bis-(difenilfosfino)metà, 1,2-bis(difenilfosfino)età, 1,3-bis(difenilfosfino)propà, 1,4-bis(difenilfosfino)butà, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè, 1,2-bis(difenilfosfino)benzè, tetrahidrotiofè, acetilacetona, 1-bromo-4-iodobenzè, 4-bromopiridina hidrociorur, benzofenona, 9-antracècarboxaldehid i 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina, 2,2'-bipiridina i 4,4'-*tert*-butil-2,2'-bipiridina, els quals s'han utilitzat sense cap tractament previ.

El Fe(CO)₅ es pot utilitzar després de filtrar sobre celita, i s'ha de tenir la precaució de protegir-lo de la llum.

La 1,2-bis(dietilfosfino)età s'ha emprat sense cap tractament previ, però tenint cura de guardar-la sota atmosfera de nitrogen per tal que no es formi l'òxid corresponent.

El K₃[Co(CN)₆] és comercial i es pot utilitzar després de recristal·litzar amb etanol-aigua. S'ha de tenir precaució de protegir-lo de la llum.

La trietilentetraamina s'ha de destil·lar prèviament.

Els productes (NEt₄)[Fe₅MoC(CO)₁₇]¹, Na₂[Fe(CO)₄](dioxo)_{1,5}², ClHg^m ³ (m = Mo(CO)₃Cp, W(CO)₃Cp), TIBF₄⁴, ClAuPPh₃⁴, IAgPPh₃⁵, ICuPPh₃⁶, [PPh₄][Au(acac)₂]⁷, Tl(acac)⁷, [PPh₄][AuCl₂]⁷, PtCl₂⁸, [PtCl₂(COD)]⁹, [PdCl₂(COD)]¹⁰, [PtCl₂(dppp)]¹¹,

$[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]^{12}$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2^{13}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppp})](\text{OTf})_2^{13}$,
 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2^{12}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppf})](\text{OTf})_2^{12}$, $\text{ClAu}(\text{tht})^{14}$, 1,4-bis(4-
piridil)butadii¹⁵, 4-etinilbenzoni¹⁶, (4-bromofenil)(4-piridil)acetilè¹⁷, (4-etinilfenil)(4-
piridil)acetilè¹⁷, $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}^{18}$ i $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3](\text{OTf})^{19}$ s'han preparat seguint els
mètodes de la bibliografia.

Els compostos $(\text{ClAu})_2(\text{dppm})$, $(\text{ClAu})_2(\text{dppe})$, $(\text{ClAu})_2(\text{dppp})$, $(\text{ClAu})_2(\text{dppb})$, s'han
sintetitzat a partir de solucions de $\text{ClAu}(\text{tht})$ addicionant-hi la quantitat adient de la
difosfina corresponent²⁰.

Els productes derivats d'antracè amb cadenes lineals poliamíniques, anomenats
A2L, A22L, A42L, A52L i A52A emprats durant el treball realitzat a la *Universidade Nova
de Lisboa*, van ser proporcionats pel grup del Professor Enrique García-España de la
Universitat de València.

L'isonitril $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ emprat en la síntesi dels cristalls líquids ha
estat proporcionat pel Dr. Silverio Coco de la *Universidad de Valladolid*.

6.2.- TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

ESPECTROSCÒPIA D'INFRAROIG

Els espectres d'infraroig han estat realitzats en un espectrofotòmetre FT-IR Impact 400 NICOLET o en un FT-IR 520 NICOLET en l'interval comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . Els espectres en solució (tetrahidrofur) s'han realitzat en cubetes de NaCl i per als espectres en sòlid s'ha usat KBr com a medi dispersant.

ESPECTROSCÒPIA DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

Els espectres de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ s'han enregistrat en un espectròmetre Bruker Avance DRX 250 i un Varian Unity 300.

Els desplaçaments químics (δ) es donen en ppm i les constants d'acoblament (J) s'expressen en Hz. La temperatura i el dissolvent emprats s'indiquen entre parèntesi en cada cas.

En el cas de RMN de ^1H i de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ s'utilitza com a referència externa tetrametilsilà. En els espectres de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ els desplaçaments químics es mesuren respecte a una dissolució aquosa d' H_3PO_4 al 85%, emprant un inset d'acetona- d_6 , amb un 1% de trimetilfosfit com a referència interna. En el cas dels espectres de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ la referència externa emprada és una dissolució saturada de $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ en D_2O .

ESPECTROMETRIA DE MASSES

Els espectres de masses FAB (*Fast Atom Bombardement*) i ES (*Electrospray*) s'han realitzat al Servei d'Espectrometria de Masses de la Universitat de Barcelona utilitzant un espectròmetre de masses de doble quadrupol VG Quattro (Fisons Instrument). La matriu emprada ha estat el 3-nitrobenzilalcohol.

ANÀLISIS ELEMENTALS

Les anàlisis elementals de C, H, N i S s'han realitzat en el Departament de microanàlisi de l'Institut de Bio-Orgànica del Centre Superior d'Investigacions Científiques

(C.S.I.C.), mitjançant un microanalitzador Carlo Erba 1106, i al Servei d' Anàlisi Elemental de la Universitat de Barcelona amb un analitzador Eager model 1108.

DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La determinació estructural per difracció de Raigs X, per als compostos $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{AuPMe}_3\}]$, $[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{Au}_2\text{dppm}\}]$ i $[\text{PPh}_4][\text{Au}(4\text{-piridilacetilè})_2]$, ha estat duta a terme pels Drs. Xavier Xolans i Mercè Font-Bardía del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals del Servei Científico-Tècnic de la Universitat de Barcelona.

Els cristalls seleccionats han estat analitzats en un difractòmetre de quatre cercles, de tipus Enraf-Nonius CAD4.

L'estructura del compost $[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})]$ ha estat resolta pel Dr. Xavier Solans del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals del Servei Científico-Tècnic de la Universitat de Barcelona. Els cristalls seleccionats han estat analitzats en un difractòmetre de monocristalls detector d'àrea Bruker SMART CCD.

L'estructura del compost $[(\mu\text{-C}\equiv\text{Cpy})\{\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{OTf})$ ha estat resolta pel Dr. Avelino Martín del Departament de Química Inorgànica (Edifici de Farmàcia) de la Universitat d'Alcalá de Henares. Els cristalls seleccionats han estat analitzats en un difractòmetre de monocristalls Bruker-Nonius KappaCCD.

Les estructures s'obtenen per mètodes directes, usant el programa SHELXS, i són refinades amb el programa SHELXS97²¹.

La funció minimitzada ha estat $\Sigma\omega((F_o)^2 - (F_c)^2)^2$, on $\omega = [\sigma^2(I) + 0,0774P]^2$ i $P = ((F_o)^2 + (F_c)^2)/3$, i els valors de f , f' i f'' es troben en taules cristal·logràfiques²².

ESTUDIS ELECTROQUÍMICS

Les dades electroquímiques per als compostos que contenen 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè, s'han obtingut mitjançant voltametria cíclica sota atmosfera de nitrogen i a 25°C de temperatura.

El potenciostat utilitzat en les mesures de Voltametria Cíclica és un EG&G Princeton Applied Research (Model 263A). El dissolvent emprat és el diclorometà i s'usa NBu_4PF_6 com a electròlit suport amb una concentració 0,1 M.

Els potencials redox de semionas es troben referenciats respecte a un elèctrode de Ag/AgNO_3 (0,1 M en acetonitril) separat de la solució per una placa porosa. L'elèctrode auxiliar emprat és un filament de platí i el de treball, un elèctrode rotatori TACUSSEL-EDI (disc de platí de $3,14 \text{ mm}^2$).

Les mesures es realitzen emprant ferroccè com a referència externa. Així, en les mateixes condicions, el ferroccè s'oxida a 0,16 V vs Ag/AgNO_3 (0,1 M en acetonitril) i la separació entre pics és $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$.

La concentració de les solucions mesurades és de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

ESPECTROSCÒPIA ELECTRÒNICA

Els espectres d'absorció han estat enregistrats en un espectrofotòmetre Perkin-Elmer Lambda 6 i en un Shimadzu UV-2510 PC. El dissolvent emprat ha estat diclorometà en el cas dels compostos organometàl·lics i aigua Milli Q en els compostos derivats d'antracè.

LUMINISCÈNCIA

Els espectres d'emissió i excitació de les espècies fluorescents i/o fosforescents estudiades han estat enregistrats en un espectrofluorímetre SPEX F111 Fluorolog, a la *Universidade Nova de Lisboa*, i en un SLM AMINCO·Bowman Series 2, al Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona.

Mesures de temps de vida: Els temps de vida de les espècies luminescents han estat mesurats a la *Faculdade de Ciências da Universidade Nova de Lisboa* i a l'*Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa*. S'ha utilitzat un *Applied Photophysics laser flash photolysis equipment* mitjançant un laser de Nd: YAG, excitant a 355 nm i un espectrofluorímetre SPEX Fluorolog F212I, excitant també a 355 nm. S'usa el mode d'emissió per tal d'obtenir els decaïments de luminiscència.

Càlcul de rendiments quàntics d'emissió: Els rendiments quàntics d'emissió s'obtenen per comparació de l'emissió de la mostra amb l'emissió d'un patró determinat. Per tal d'evitar correccions de la llum absorbida en els dos casos, es fan dilucions apropiades del patró i de la mostra de manera que tinguin la mateixa absorbància al complement d'ona en què es desitgi excitar. El rendiment quàntic d'emissió es determina a través de l'equació $\phi_m = \phi_p (A_m/A_p) \times (n_m/n_p)^2 \times (A_p^{\lambda_{exc}}/A_m^{\lambda_{exc}})$ on, ϕ_m i ϕ_p , A_m i A_p i n_m i n_p són els rendiments quàntics d'emissió, les àrees de les corbes d'emissió (obtingudes per mitjà del *software* de l'espectrofluorímetre) i els índexs de refracció del medi on es troben la mostra i el patró usat com a referència. Els patrons usats com a referència són el sulfat de quinina en H₂SO₄ 1M ($\phi = 0,55$) en el cas de les arestes d'or i antracè en ciclohexà ($\phi = 0,36$) en el cas dels macrocicles de Pt. Per altra banda, els valors dels índexs de refracció dels dissolvents emprats són $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,333$, $n(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,424$ i $n(\text{ciclohexà}) = 1,551$.

CÀLCULS D'ENERGIA D'ESTATS

Els càlculs d'energia d'estats per als estudis de luminiscència dels compostos d'or, han estat realitzats amb el programa Zindo/S-CI, i les geometries han estat optimitzades amb el programa PM3. Tots dos programes són semiempírics i estan inclosos en el programa HyperchemTM, versió 6.01 per Windows, Copyright © 2000 Hypercube, Inc.

ESTUDIS DE MICROSCOPIA

Els estudis de microscopia s'han dut a terme emprant un microscopi Leitz que disposa d'una naveta calefactora i de polaritzadors. La velocitat d'escalfament ha estat de 10°Cxmin⁻¹ aproximadament.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRATGE (DSC)

Les mesures de calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) s'han dut a terme emprant un aparell DSC7 Perkin Elmer, el qual s'ha calibrat prèviament amb aigua i indi; la velocitat d'escombratge ha estat de 10°Cxmin⁻¹. Les mostres han estat segellades en unes càpsules d'alumini a l'aire, i l'experiment es realitza sota atmosfera de nitrogen sec.

CLÚSTERS

6.3.- SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$

6.3.1.- SÍNTESI DEL $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$

La reacció es du a terme sota atmosfera de nitrogen ja que els productes que es fan servir són molt sensibles a l'aire.

Es dissolen 2,12 g (6,13 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{dioxa})_{1,5}$ i 4,35 g (6,12 mmol) de $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ en 30 ml de diglime i es deixa la mescla una hora en agitació.

A continuació es prepara una dissolució de 2,84 g (13,53 mmol) de NEt_4Br en 100 ml d'aigua destil·lada prèviament purgada, que s'addiciona gota a gota durant una hora sobre la mescla reaccionant.

El sòlid vermellós format es filtra i es renta amb petites quantitats d'èter fins que les aigües del rentat surtin incolores i s'asseca al buit.

S'obtenen 3,86 g del producte desitjat amb un rendiment del 65 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2031 m, 1945 vs, 1743 m, $\nu(\text{CO})$.

6.3.2.- SÍNTESI DEL $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$

El mètode de síntesi emprat es basa en el descrit anteriorment a la bibliografia²³. El dissolvent utilitzat en aquesta síntesi és acetonitril, el qual és de qualitat HPLC, ja que si té petites impureses s'ha comprovat que interfereixen en la reacció. A més, es desoxigena prèviament fent passar un corrent de nitrogen gas.

Es dissolen 2,60 g (9,85 mmol) de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en 50 ml d'acetonitril. La solució s'escalfa a reflux durant 4 hores protegint-la de la llum. Passat aquest temps, es deixa refredar, i es filtra el sòlid obtingut després de concentrar una mica la solució.

El producte és de color groc clar, d'aspecte cristal·lí i se n'obtenen 2,45 g. El rendiment és del 82 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 1913 s, 1805 s, 1781 vs, $\nu(\text{CO})$.

6.3.3.- SÍNTESI DEL $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$

Es fan reaccionar 2,00 g (2,06 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ i 0,70 g (2,31 mmol) de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$ en 50 ml de THF. La mescla es manté en agitació constant durant una hora tot fent un control mitjançant IR en solució, que mostra quan la reacció ha finalitzat.

La solució es concentra a sequedat a la línia de buit i s'extreu amb 70 ml de metanol destil·lat. Posteriorment es concentra fins a uns 15 ml de solució, es deixa refredar al congelador unes hores, es filtra el sòlid resultant i s'asseca al buit.

S'obtenen 1,10 g del clúster desitjat, que és un sòlid de color marró. El rendiment és del 38 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2038 m, 1962 vs, 1930 vs, 1866 m, $\nu(\text{CO})$. RMN- ^{13}C (298 K, CD_2Cl_2 , $\delta(\text{ppm})$): 227,0 (s, CO), 52,9 (s, CH_2), 7,7 (s, CH_3).

6.4- SÍNTESI DELS CLÚSTERS TIPUS $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{MPR}_3\}]$

6.4.1.- SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{AuPPh}_3\}]$

Es prepara una solució de 0,36 g (0,31 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ en THF (45 ml). La mescla es refreda a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ i s'hi addicionen 0,16 g (0,31 mmol) de ClAuPPh_3 i 0,09 g (0,31 mmol) de TIBF_4 amb agitació constant.

Després de mitja hora de reacció es filtren les sals i la solució es concentra a sequedat. El producte desitjat es fa precipitar per difusió lenta d'hexà sobre una solució del compost en CH_2Cl_2 . S'obté un sòlid vermellós amb un rendiment del 57 % (0,27 g).

IR (THF, cm^{-1}): 2047 m, 1991 vs, $\nu(\text{CO})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 55,5 (s). RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 7,50-7,48 (m, 15H, Ph), 3,11 (q, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 6,9\text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1,36 (t, 12H, CH_3). RMN- ^{13}C (298 K, CD_2Cl_2): 221,6 (s, CO), 134,1-129,2 (m, Ph), 53,6 (s, CH_2), 7,4 (s, CH_3). ES (-) m/z : 1324 (M^+ , calc.: 1322). Anal. Calc.: C, 36,34; H, 2,41; N, 0,96. Trobades: C, 36,46; H, 2,46; N, 1,07.

6.4.2.- SÍNTESI DEL CLÚSTER (NEt₄)[Fe₅MoC(CO)₁₇{AuPMe₃}]

Sobre una solució de 0,37 g (0,33 mmol) de (NEt₄)₂[Fe₅MoC(CO)₁₇] en 45 ml de THF, i a -5°C, s'hi addiciona un excés de ClAuPMe₃ (0,20 g, 0,65 mmol) i TIBF₄ (0,19 g, 0,65 mmol). Es manté l'agitació durant una hora. A continuació es filtra i s'hi addiciona èter per tal d'acabar d'eliminar les sals. Es deixa unes hores al congelador i es torna a filtrar.

La solució s'evapora a sequedat i el compost s'obté precipitant amb hexà un cop dissolt prèviament amb la mínima quantitat de CH₂Cl₂. El producte obtingut és de color vermellós i es conserva sota atmosfera de nitrogen ja que no és estable a l'aire.

El rendiment del procés és d'un 54% (0,22 g).

IR (THF, cm⁻¹): 2046 m, 1989 vs, 1961 s, ν(CO). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 16,5 (s). RMN-¹H (298 K, CD₂Cl₂): 3,10 (q, ³J(H-H) = 6,9 Hz, 8H, CH₂), 1,58 (d, ²J(H-P) = 8,3 Hz, 9H, P(CH₃)₃), 1,29 (t, 12H, CH₃). RMN-¹³C (298 K, CD₂Cl₂): 221,9 (s, CO), 53,3 (s, CH₂), 17,6 (d, ¹J(P-C) = 31 Hz, P(CH₃)₃), 7,2 (s, CH₃). ES (-) *m/z*: 1136,5 (M⁻, calc.: 1136,2). Anal Calc.: C, 27,49; H, 2,30; N, 1,11. Trobades: C, 27,56; H, 2,35; N, 1,14.

6.4.3.- SÍNTESI DEL CLÚSTER (NEt₄)[Fe₅MoC(CO)₁₇{AgPPh₃}]

Es prepara una solució de 0,30 g (0,27 mmol) de (NEt₄)₂[Fe₅MoC(CO)₁₇] en 40 ml de THF. La mescla es refreda a -5 °C i es fa reaccionar amb 0,12 g de IAgPPh₃ (0,26 mmol) i 0,08 g (0,26 mmol) de TIBF₄.

Es realitza un tractament anàleg als casos 3.2.1 i 3.2.2, i s'obté un sòlid vermellós que es conserva sota atmosfera de nitrogen. El rendiment del procés és del 58% (0,25 g).

IR (THF, cm⁻¹): 2047 m, 1988 vs, 1967 sh, ν(CO). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 13,2 (2 x d, ¹J(¹⁰⁹Ag-P) = 527 Hz, ¹J(¹⁰⁷Ag-P) = 457 Hz). RMN-¹H (298 K, CD₂Cl₂): 7,51-7,39 (m, 15H, Ph), 3,11 (q, ³J(H-H) = 6,9 Hz, 8H, CH₂), 1,30 (t, 12H, CH₃). RMN-¹³C (298 K, CD₂Cl₂): 221,2 (s, CO), 133,6-128,1 (m, Ph), 53,2 (s, CH₂), 7,2 (s, CH₃). ES (-) *m/z*: 1234 (M⁻, calc.: 1233). Anal Calc.: C, 38,68; H, 2,60; N, 1,03. Trobades: C, 38,92; H, 2,83; N, 1,12.

6.4.4.- SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{CuPPh}_3\}]$

A una solució de 0,30 g (0,27 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ en 40 ml de THF a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ s'hi addicionen 0,17 g (0,41 mmol) de ICuPPh_3 i 0,12 g (0,41 mmol) de TIBF_4 . Després de mitja hora d'agitació constant es filtra la solució per tal d'eliminar les sals formades i la solució es concentra a sequedat. El sòlid es recristal·litza amb $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexà}$.

El rendiment del procés és d'un 55% (0,23 g).

IR (THF, cm^{-1}): 2048 m, 1990 vs, 1965 sh, $\nu(\text{CO})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 0,2 (s). RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 7,54-7,50 (m, 15H, Ph), 3,17 (q, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,9\text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1,36 (t, 12H, CH_3). RMN- ^{13}C (298 K, CD_2Cl_2): 475,7 (s, C), 221,0 (s, CO), 133,1-128,0 (m, Ph), 53,3 (s, CH_2), 7,1 (s, CH_3). ES(-) m/z : 1190 (M^- , calc.: 1189). Anal. Calc.: C, 40,04; H, 2,65; N, 1,06. Trobades: C, 40,16; H, 2,78; N, 1,14.

6.5.- SÍNTESI DELS CLÚSTERS TIPUS $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{Hgm}\}]$

6.5.1.-SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\{\text{HgMo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}]$

Sobre una suspensió formada per 0,30 g (0,27 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ en 40 ml de THF i a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, s'hi addicionen 0,13 g (0,27 mmol) de $\text{ClHgMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ i 0,08 g (0,27 mmol) de TIBF_4 .

El producte es forma després de dues hores d'agitació constant. Es filtra i a la solució s'hi addicionen 25 ml d'èter que produiran la precipitació de més sals que es filtren posteriorment. La solució resultant es concentra a sequedat i el compost precipita dissolent el residu sòlid en CH_2Cl_2 i fent-hi una doble capa de pentà.

El rendiment del procés és d'un 49 % (0,23 g).

IR (THF, cm^{-1}): 2056 m, 2002 vs, 1982 s, $\nu(\text{CO})$. RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 5,49 (s, 5H, Cp), 3,22 (q, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,9\text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1,36 (t, 12H, CH_3). RMN- ^{13}C (298 K, CD_2Cl_2): 220,0 (s, CO), 89,2 (s, Cp), 53,7 (s, CH_2), 7,6 (s, CH_3). ES(-) m/z : 1308 (M^- , calc.: 1309). Anal Calc.: C, 28,36; H, 1,74; N, 0,97. Trobades: C, 28,47; H, 1,87; N, 1,19.

6.5.2.- SÍNTESI DEL CLÚSTER (NEt₄)[Fe₅MoC(CO)₁₇{HgW(CO)₃Cp}]

Per a la síntesi d'aquest compost, les condicions de reacció són anàlogues a les descrites en l'apartat 3.3.1, però utilitzant HgW(CO)₃Cp⁺ com a a electròfil.

El rendiment del procés és d'un 47% (0,23 g).

IR (THF, cm⁻¹): 2056 m, 2001 vs, 1982 s, ν(CO). RMN-¹H (298 K, CD₂Cl₂): 5,46 (s, 5H, Cp), 3,22 (q, ³J(H-H) = 6,9 Hz, 8H, CH₂), 1,36 (t, 12H, CH₃). RMN-¹³C (298 K, CD₂Cl₂): 220,3 (s, CO), 88,2 (s, Cp), 54,0 (s, CH₂), 7,9 (s, CH₃). ES(-) *m/z*: 1397 (M⁻, calc.: 1397). Anal Calc.: C, 26,73; H, 1,64; N, 0,92. Trobades: C, 26,87; H, 1,75; N, 1,01.

6.6.- REACCIONS DEL CLÚSTER (NEt₄)₂[Fe₅MoC(CO)₁₇] AMB

[(ClAu)₂(difosfina)] (difosfina = dppm, dppe, dppp, dppb)

6.6.1.- SÍNTESI DEL CLÚSTER [Fe₅MoC(CO)₁₇{Au₂dppm}]

Sobre una solució de 0,28 g (0,26 mmol) de (NEt₄)₂[Fe₅MoC(CO)₁₇] en 35 ml de THF i a 0°C s'addicionen 0,22 g (0,26 mmol) de (ClAu)₂dppm i 0,08 g (0,52 mmol) de TlBF₄. La mescla es manté amb agitació constant durant 17 hores, es filtren les sals que han precipitat i la solució s'evapora a sequedat.

El producte desitjat s'obté mitjançant la recristal·lització amb CH₂Cl₂/hexà. El rendiment del procés és d'un 54% (0,17 g).

IR (THF, cm⁻¹): 2059 m, 2009 vs, 1979 s, ν(CO). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 50,4 (d, ²J(P-P) = 74 Hz), 44,2 (d). RMN-¹H (298 K, CD₂Cl₂): 7,66-7,17 (m, 20H, Ph), 3,22 (t, ²J(H-P) = 9,2 Hz, 2H, CH₂). FAB(-) *m/z*: 1639,8 (M⁻, calc.: 1641,0). Anal. Calc.: C, 31,44; H, 1,34. Trobades: C, 31,57; H, 1,43.

6.6.2.- SÍNTESI DEL CLÚSTER (NEt₄)₂{[Fe₅MoC(CO)₁₇]₂(Au₂dppe)}

S'addicionen 0,18 g (0,16 mmol) de (ClAu)₂dppe i 0,19 g (0,32 mmol) de TlBF₄ en una solució formada per 0,36 g (0,32 mmol) de (NEt₄)₂[Fe₅MoC(CO)₁₇] en THF (45 ml) i a una temperatura de -10 °C. La reacció es manté amb agitació constant durant una hora i

mitja i, a continuació, es filtren les sals que han precipitat i la solució es concentra a sequedat. El producte final s'obté mitjançant la recristal·lització amb CH_2Cl_2 i hexà. El rendiment del procés és del 52% (0,23 g).

IR (THF, cm^{-1}): 2047 m, 1991 vs, 1966 sh, $\nu(\text{CO})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 53,3 (s). RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 7,59-7,46 (m, 20H, Ph), 3,21 (q, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, CH_2 , 16H), 2,75 (s, 4H, CH_2P), 1,36 (t, 24H, CH_3). ES (-) m/z : 1259,6 (M^- , calc.: 1259,2). Anal Calc.: C, 33,69; H, 2,30; N, 1,01. Trobades: C, 33,71; H, 2,31; N, 1,02.

6.6.3.- SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\}_2(\text{Au}_2\text{dppp})]$.

S'addicionen 0,12 g (0,14 mmol) de $(\text{ClAu})_2\text{dppp}$ i 0,08 g (0,27 mmol) de TlBF_4 sobre una solució formada per 0,30 g (0,27 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ en THF (40 ml) i a -10 °C de temperatura.

Es procedeix a la filtració de les sals formades i posterior concentració de la solució a sequedat i s'obté així un sòlid que es recristal·litza mitjançant una doble capa de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexà}$.

El rendiment obtingut en aquest procés és d'un 51% (0,19 g).

IR (THF, cm^{-1}): 2047 m, 1991 vs, 1965 sh, $\nu(\text{CO})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 26,7 (s). RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 7,61-7,30 (m, 20H, Ph), 3,20 (q, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 16H, CH_2), 2,65 (s, br, 4H, P-CH_2), 1,91 (m, br, 2H, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,35 (t, 24H, CH_3). RMN- ^{13}C (298 K, CD_2Cl_2): 221,4 (s, CO), 132,75-129,35 (m, Ph), 53,3 (s, CH_2CH_3), 28,1 (dd, PCH_2 , $^1\text{J}(\text{C-P}) = 31$ Hz, $^3\text{J}(\text{C-P}) = 9$ Hz), 23,3 (t, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 4$ Hz, PCH_2CH_2), 7,9 (s, CH_3). ES(-) m/z : 1267,0 (M^- , calc.: 1266,0). Anal. Calc.: C, 33,95; H, 2,36; N, 1,00. Trobades: C, 34,05; H, 2,41; N, 1,09.

6.6.4.- SÍNTESI DEL CLÚSTER $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}\}_2(\text{Au}_2\text{dppb})]$

Es dissolen 0,31 g (0,27 mmol) de $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_5\text{MoC}(\text{CO})_{17}]$ en 40 ml de THF. La solució es refreda a 0 °C i s'hi adicionen 0,12 g (0,13 mmol) de $(\text{ClAu})_2\text{dppb}$ i 0,08 g

(0,27 mmol) de TIBF₄. La solució es manté amb agitació constant durant 1h 30 min i a continuació es filtren les sals formades i es concentra a sequedat la solució. El compost desitjat s'obté mitjançant la recristal·lització amb CH₂Cl₂/hexà amb un rendiment del 49% (0,18 g).

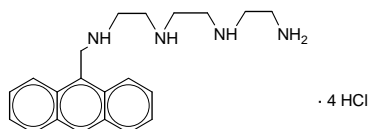
IR (THF, cm⁻¹): 2046 m, 1991 vs, 1967 s, ν(CO). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 53,3 (s). RMN-¹H (298 K, CD₂Cl₂): 7,61- 7,42 (m, 20H, Ph), 3,17 (q, ³J(H-H) = 7,0 Hz, 16H, CH₂), 2,63 (s, br, 4H, P-CH₂), 1,87 (s, br, 4H, P-CH₂-CH₂), 1,32 (t, 24H, CH₃). ES(-) *m/z*: 1274,1 (M⁻, calc.: 1273,3). Anal. Calc.: C, 44,48; H, 2,85; N, 1,99. Trobades: C, 44,53; H, 2,91; N, 2,08.

SÍNTESI D'ANTRACENS AMB CADENES LINEALS POLIAMÍNIQUES. ESTUDI FOTOQUÍMIC.

6.7.- SÍNTESI D'ANTRACENS AMB CADENES LINEALS POLIAMÍNIQUES

S'ha seguit un procediment similar als descrits prèviament a la bibliografia ²⁴⁻²⁶.

6.7.1.- SÍNTESI DEL A32Lx4HCl

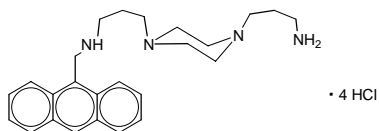


Es dissolen 3,8 ml (25 mmols) de trietilentetraamina, recentment destil·lada a pressió reduïda, en 125 ml d'etanol. A aquesta solució s'hi addicionen lentament 1,03 g (5 mmols) de 9-antracècarboxaldehyd en 75 ml de cloroform, mitjançant un embut d'addició. Es protegeix el sistema amb un tub de clorur de calci.

Un cop addicionat tot l'aldehyd, la solució es deixa reaccionar amb agitació constant durant 2 dies (tapant igualment el baló amb el tub de clorur de calci).

A continuació s'hi addicionen 1,90 g (50 mmols) de NaBH₄ lentament, comprovant que no es produeixi una efervescència massa vigorosa. La solució resultant es concentra a sequedat amb el rotavapor i s'obté un sòlid de color groc clar que es dissol amb H₂O Milli Q (40 ml) i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 30 ml). S'ajunten les fases orgàniques i s'extreuen de nou amb H₂O per tal d'assegurar-nos que no queden restes de NaBH₄ en la fase orgànica. S'asseca la dissolució de CH₂Cl₂ amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i de nou es concentra a sequedat amb el rotavapor, obtenint-se un oli de color taronja (A32L). Es dissol aquest producte en etanol (30 ml) i s'hi addiciona HCl del 37 %, gota a gota, fins que s'observa que tota la solució es torna groga. Es deixa al congelador 2 hores, es filtra i es renta amb etanol fred. S'obtenen així 1,33 g del producte desitjat (sòlid de color groc clar) amb un rendiment del 55 %. RMN-¹H (298 K, D₂O): 8,37 (s, 1H, H₁₀), 8,03 (d, ³J(H-H) = 8,8 Hz, 2H, H₄, H₅), 7,90 (d, ³J(H-H) = 8,8 Hz, 2H, H₁, H₈), 7,54 (t, ³J(H-H) = 6,8 Hz, 2H, H₃, H₆), 7,43 (t, ³J(H-H) = 8,0 Hz, H₂, H₇), 5,02 (s, 2H, C₉-CH₂-N), 3,55-3,51 (m, 2H, NH₂), 3,41-3,25 (m, 12H, N-CH₂CH₂-N).

6.7.2.- SÍNTESI DEL ApipL_x4HCl



Se segueix el mateix mètode que en el cas anterior, a partir de la reacció de 9-antracèncarboxaldehyd i 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina. S'obté un sòlid de color groc clar amb un rendiment del 57 % (1,53 g).

RMN-¹H (298 K, D₂O): 8,35 (s, 1H, H₁₀), 8,02 (d, ³J(H-H) = 8,8 Hz, 2H, H₄, H₅), 7,91 (d, ³J(H-H) = 8,4 Hz, 2H, H₁, H₈), 7,56 (t, ³J(H-H) = 6,8 Hz, 2H, H₃, H₆), 7,45 (t, ³J(H-H) = 8,0 Hz, H₂, H₇), 4,94 (s, 2H, C₉-CH₂-N), 3,67-2,98 (m, 12H, NH₂ + N-CH₂CH₂-N).

6.8.- ESTUDI FOTOQUÍMIC. VALORACIONS DELS ANTRACENS

En un matràs aforat de 10 ml es prepara una dissolució 10⁻⁵ M del lligand que s'estudia en aigua Milli Q, que a més conté 1 ml de dissolució de NaCl 1,5 M i 0,5 ml de

solució de tampó universal. Aquesta dissolució s'introdueix en un vas de precipitats de 10 ml i s'hi van addicionant diferents volums de HCl 0,1 i 1M per tal que el pH variï des de 1 fins a 12 amb intervals aproximats de 0,4-0,5 unitats. En cada punt es mesuren els espectres d'absorció i d'emissió corresponent. Els punts obtinguts es mostren en les següents taules:

6.8.1.- VALORACIÓ DEL COMPOST A2L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,18	0,093	1,000	6,66	0,093	0,260
1,53	0,093	0,998	7,28	0,092	0,136
2,08	0,093	0,991	7,89	0,092	0,100
2,54	0,093	0,981	8,41	0,092	0,085
3,08	0,093	0,981	8,93	0,092	0,069
3,66	0,093	0,976	9,33	0,092	0,055
4,20	0,093	0,966	10,05	0,091	0,034
4,75	0,093	0,924	10,72	0,091	0,027
5,33	0,093	0,807	11,20	0,091	0,026
5,72	0,092	0,660	11,82	0,091	0,026
6,20	0,093	0,425			

6.8.2.- VALORACIÓ DEL COMPOST A22L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,17	0,089	1,000	6,29	0,088	0,755
1,48	0,089	1,000	6,86	0,088	0,637
2,10	0,089	0,980	7,16	0,089	0,534
2,79	0,089	0,951	7,60	0,089	0,300
3,28	0,089	0,934	8,17	0,088	0,176
3,86	0,089	0,909	8,62	0,088	0,107
4,38	0,089	0,883	9,12	0,088	0,070
5,33	0,089	0,857	9,68	0,088	0,053

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
5,77	0,089	0,824	10,18	0,088	0,040
10,69	0,087	0,033	11,81	0,087	0,029
11,12	0,088	0,030			

6.8.3.- VALORACIÓ DEL COMPOST A222L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,18	0,089	1,000	6,88	0,089	0,279
1,67	0,089	0,983	7,26	0,088	0,270
2,34	0,089	0,962	7,80	0,087	0,269
2,88	0,089	0,926	8,44	0,088	0,229
3,35	0,089	0,909	8,87	0,088	0,201
3,68	0,089	0,886	9,34	0,087	0,179
4,23	0,089	0,861	9,85	0,087	0,165
4,86	0,089	0,811	10,37	0,088	0,152
5,44	0,088	0,692	10,94	0,088	0,166
5,97	0,088	0,516	11,57	0,088	0,165
6,44	0,088	0,356	11,86	0,089	0,165

6.8.4.- VALORACIÓ DEL COMPOST A323L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,08	0,096	1,000	4,90	0,096	0,811
1,47	0,096	0,983	5,40	0,097	0,693
1,80	0,096	0,962	5,97	0,094	0,516
2,20	0,095	0,925	6,44	0,094	0,356
2,60	0,095	0,909	6,88	0,094	0,279
3,10	0,096	0,890	7,28	0,094	0,271
3,50	0,0964	0,885	7,80	0,095	0,270
3,90	0,095	0,876	8,44	0,094	0,229

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
4,40	0,095	0,861	8,87	0,094	0,201
9,34	0,093	0,180	10,94	0,093	0,166
9,85	0,093	0,170	11,37	0,093	0,165
10,37	0,093	0,167			

6.8.5.- VALORACIÓ DEL COMPOST ApiperL

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,23	0,087	1,000	7,64	0,086	0,489
1,98	0,087	0,989	8,01	0,086	0,375
2,51	0,087	0,998	8,39	0,085	0,321
3,11	0,087	0,995	8,88	0,085	0,243
3,87	0,087	0,989	9,34	0,085	0,167
4,12	0,087	0,981	9,78	0,085	0,087
4,78	0,086	0,942	9,99	0,086	0,043
5,41	0,086	0,933	10,22	0,086	0,032
5,89	0,086	0,892	10,94	0,085	0,029
6,16	0,085	0,812	11,43	0,085	0,029
6,81	0,085	0,657	11,89	0,085	0,030
7,22	0,085	0,556			

6.8.6.- VALORACIÓ DEL COMPOST A42L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,13	0,078	1,000	4,74	0,078	0,804
1,47	0,078	0,990	5,11	0,078	0,780
2,19	0,078	0,989	5,47	0,078	0,737
2,63	0,078	0,979	5,89	0,078	0,659
3,05	0,078	0,949	6,27	0,078	0,578
3,55	0,078	0,909	6,70	0,078	0,508

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
4,11	0,078	0,859	7,24	0,078	0,478
7,99	0,078	0,441	10,32	0,078	0,378
8,50	0,078	0,439	10,72	0,078	0,361
9,03	0,078	0,412	11,26	0,078	0,329
9,49	0,078	0,403	11,48	0,078	0,290
9,93	0,078	0,391	11,91	0,078	0,222

6.8.7.- VALORACIÓ DEL COMPOST A52L

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,22	0,092	1,000	5,57	0,092	0,567
1,50	0,092	0,989	5,88	0,090	0,421
1,92	0,092	0,981	6,25	0,090	0,352
2,20	0,091	0,989	6,52	0,090	0,254
2,57	0,092	0,923	6,86	0,090	0,201
2,88	0,092	0,920	7,31	0,090	0,180
3,22	0,092	0,887	7,77	0,091	0,132
3,74	0,092	0,886	8,17	0,090	0,089
3,99	0,091	0,867	8,99	0,090	0,088
4,34	0,091	0,858	9,77	0,090	0,088
4,64	0,091	0,812	10,58	0,090	0,088
4,95	0,091	0,756	11,51	0,090	0,087
5,27	0,091	0,643			

6.8.8.- VALORACIÓ DEL COMPOST A52A

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
1,38	0,083	1,000	3,64	0,083	0,960
2,02	0,083	0,975	4,12	0,082	0,933
2,63	0,082	0,956	4,67	0,082	0,764

pH	Amàx.	Inorm(màx).	pH	Amàx.	Inorm(màx).
3,03	0,084	0,963	5,16	0,082	0,621
5,70	0,083	0,433	8,98	0,081	0,060
6,34	0,082	0,312	9,42	0,081	0,058
6,92	0,082	0,234	9,88	0,081	0,055
7,46	0,082	0,150	10,51	0,082	0,055
8,09	0,082	0,078	11,07	0,081	0,055
8,58	0,081	0,066	11,57	0,081	0,055

6.9.- ESTUDI FOTOQUÍMIC. VALORACIONS AMB $K_3[Co(CN)_6]$

Es preparen 25 ml d'una dissolució de $K_3[Co(CN)_6]$ 10^{-2} M i es protegeix de la llum amb paper de plata. Per altra banda es preparen 50 ml d'una dissolució del lligand a valorar d'una concentració 5×10^{-5} M, on també hi ha 5 ml de NaCl 1,5 M. El dissolvent emprat en tots els casos és aigua Milli Q. Totes dues dissolucions es porten a pH = 1-2 mitjançant l'addició de la quantitat necessària d'HCl 10 M.

Es prenen 3 ml de la dissolució de lligand i s'introdueixen en una cel·la d'emissió. S'addicionen diferents volums de la dissolució del complex de cobalt i s'enregistren en cada cas els espectres d'absorció i emissió corresponents.

Les concentracions de $K_3[Co(CN)_6]$ que hi ha en cada cas i la intensitat màxima d'emissió normalitzada corresponent, es mostren a les següents taules:

6.9.1.- A2L MÉS $K_3[Co(CN)_6]$

$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).	$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,4 \times 10^{-3}$	0,932
$2,0 \times 10^{-5}$	0,997	$1,9 \times 10^{-3}$	0,923
$8,6 \times 10^{-5}$	0,997	$2,5 \times 10^{-3}$	0,918
$2,2 \times 10^{-4}$	0,990	$2,9 \times 10^{-3}$	0,909

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
$5,4 \times 10^{-4}$	0,968	$3,4 \times 10^{-3}$	0,907
$7,3 \times 10^{-4}$	0,942	$3,9 \times 10^{-3}$	0,901
$1,0 \times 10^{-3}$	0,936		

6.9.2.- A22L MÉS $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,9 \times 10^{-4}$	0,984
2×10^{-5}	0,998	$3,5 \times 10^{-4}$	0,968
$8,6 \times 10^{-5}$	0,989	$5,1 \times 10^{-4}$	0,954
$7,6 \times 10^{-4}$	0,939	$2,9 \times 10^{-3}$	0,847
$1,0 \times 10^{-3}$	0,926	$3,4 \times 10^{-3}$	0,830
$1,3 \times 10^{-3}$	0,908	$3,8 \times 10^{-3}$	0,814
$1,6 \times 10^{-3}$	0,897	$4,2 \times 10^{-3}$	0,801
$2,1 \times 10^{-3}$	0,876	$4,6 \times 10^{-3}$	0,788
$2,5 \times 10^{-3}$	0,860		

6.9.3.- A222L MÉS $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,5 \times 10^{-3}$	0,816
2×10^{-5}	0,999	$1,9 \times 10^{-3}$	0,795
$8,6 \times 10^{-5}$	0,987	$2,2 \times 10^{-3}$	0,777
$2,5 \times 10^{-4}$	0,974	$2,6 \times 10^{-3}$	0,761
$5,1 \times 10^{-4}$	0,898	$3,0 \times 10^{-3}$	0,746
$7,6 \times 10^{-4}$	0,856	$3,5 \times 10^{-3}$	0,729
$1,1 \times 10^{-3}$	0,837	$3,9 \times 10^{-3}$	0,718

6.9.4.- A323L MÉS $K_3[Co(CN)_6]$

$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).	$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,1 \times 10^{-3}$	0,924
2×10^{-5}	0,999	$1,5 \times 10^{-3}$	0,901
$8,6 \times 10^{-5}$	0,990	$1,8 \times 10^{-3}$	0,883
$2,5 \times 10^{-4}$	0,971	$2,1 \times 10^{-3}$	0,867
$5,1 \times 10^{-4}$	0,946	$2,5 \times 10^{-3}$	0,821
$7,6 \times 10^{-4}$	0,945	$2,9 \times 10^{-3}$	0,810
$3,5 \times 10^{-3}$	0,794	$4,3 \times 10^{-3}$	0,771
$3,9 \times 10^{-3}$	0,781		

6.9.5.- ApiperL MÉS $K_3[Co(CN)_6]$

$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).	$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,7 \times 10^{-3}$	0,885
2×10^{-5}	1,000	$2,1 \times 10^{-3}$	0,866
$8,6 \times 10^{-5}$	0,997	$2,6 \times 10^{-3}$	0,846
$2,5 \times 10^{-4}$	0,979	$3,1 \times 10^{-3}$	0,830
$5,1 \times 10^{-4}$	0,958	$3,6 \times 10^{-3}$	0,814
$8,8 \times 10^{-4}$	0,931	$4,0 \times 10^{-3}$	0,803
$1,2 \times 10^{-3}$	0,908		

6.9.6.- A42L MÉS $K_3[Co(CN)_6]$

$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).	$[K_3[Co(CN)_6]]$ (molx dm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,1 \times 10^{-3}$	0,619
$9,9 \times 10^{-5}$	0,919	$1,4 \times 10^{-3}$	0,607

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
$2,0 \times 10^{-4}$	0,917	$1,7 \times 10^{-3}$	0,589
$3,9 \times 10^{-4}$	0,738	$1,9 \times 10^{-3}$	0,587
$5,8 \times 10^{-4}$	0,684	$2,2 \times 10^{-2}$	0,581
$7,7 \times 10^{-4}$	0,646	$2,5 \times 10^{-2}$	0,569
$9,5 \times 10^{-4}$	0,626	$2,8 \times 10^{-2}$	0,558
$3,1 \times 10^{-2}$	0,563	$4,1 \times 10^{-2}$	0,549
$3,5 \times 10^{-2}$	0,560	$4,5 \times 10^{-2}$	0,551
$3,8 \times 10^{-2}$	0,548		

6.9.7.- A52L MÉS $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,7 \times 10^{-3}$	0,448
2×10^{-5}	0,932	$2,1 \times 10^{-3}$	0,437
$8,6 \times 10^{-5}$	0,856	$2,6 \times 10^{-3}$	0,391
$2,5 \times 10^{-4}$	0,785	$3,1 \times 10^{-3}$	0,354
$5,1 \times 10^{-4}$	0,709	$3,6 \times 10^{-3}$	0,324
$8,8 \times 10^{-4}$	0,613	$4,0 \times 10^{-3}$	0,290
$1,2 \times 10^{-3}$	0,544		

6.9.8.- A52A MÉS $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).	$[\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]]$ (molxdm^{-3})	Inorm(màx).
0	1,000	$1,4 \times 10^{-3}$	0,777
2×10^{-5}	0,969	$1,9 \times 10^{-3}$	0,756
6×10^{-5}	0,949	$2,3 \times 10^{-3}$	0,742
$1,6 \times 10^{-4}$	0,925	$2,8 \times 10^{-3}$	0,728

$[K_3[Co(CN)_6]]$ (mol \times dm $^{-3}$)	I_{norm}(màx).	$[K_3[Co(CN)_6]]$ (mol \times dm $^{-3}$)	I_{norm}(màx).
$3,2 \times 10^{-4}$	0,891	$3,3 \times 10^{-3}$	0,716
$4,8 \times 10^{-4}$	0,864	$3,7 \times 10^{-3}$	0,697
$7,3 \times 10^{-4}$	0,833	$4,2 \times 10^{-3}$	0,692
$1,1 \times 10^{-3}$	0,803		

6.10.- IRRADIACIONS DEL LLIGAND A52A

Es prepara una solució del lligand A52A 10^{-4} M en aigua Milli Q, en un matràs aforat de 10 ml que conté també 1 ml de NaCl 1,5M. Es porta a pH = 1 amb HCl 1M. Es traspasa aquesta dissolució en un nou matràs aforat de 20 ml i s'enrassa amb etanol. Per altra banda, es prepara una solució igual a la primera que conté una concentració de $K_3[Co(CN)_6]$ 10^{-3} M. Es procedeix de la mateixa manera, diluint amb etanol fins a 20 ml en un matràs aforat, per tal que es dissolgui tot el complex de cobalt.

Es prenen 3 ml de la solució de lligand i s'introdueixen en una cel·la d'absorció. S'irradia la solució a una $\lambda = 366$ nm i cada cert temps (mesurat exactament amb un cronòmetre) s'enregistra l'espectre d'absorció de la mostra. Es procedeix de la mateixa manera amb la dissolució que conté cobalt i se n'observa la diferència.

Els temps de mesura són: 0, 2,5, 5, 10, 15, 20 i 30.

Es repeteix l'experiment irradiant a una $\lambda = 313$ nm i s'enregistren els espectres d'absorció en els mateixos intervals de temps.

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

6.11.- SÍNTESI D'ARESTES METÀL·LIQUES

6.11.1.- SÍNTESI DE [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂]

S'addicionen 170 mg (1,64 mmols) de 4-etinilpiridina en una solució de [PPh₄][Au(acac)₂] (300 mg, 0,41 mmol) en 40 ml de CH₂Cl₂ a temperatura ambient. Després de 30 min d'agitació constant, la solució de reacció es filtra a través de celita i es concentra fins a 5 ml. La posterior addició de 20 ml d'èter dona lloc a la precipitació de 212 mg d'un sòlid de color rosa pàl·lid amb un rendiment del 70 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 2106 m, ν(C≡C). RMN-¹H (298K, acetona-*d*₆): 8,33 (d, J(H-H) = 5,9 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,92-7,56 (m, 20H, PPh₄⁺), 7,11 (d, 4H, H_{β-pyr}). FAB (-) *m/z*: 401,1 (M⁺, calc.: 401,0). Anal. Calc.: C, 61,59; H, 3,80; N, 3,80. Trobades: C, 61,61; H, 3,84; N, 3,82.

6.11.2.- SÍNTESI DE [PPh₄][Au(4-etinilbenzoni-tril)₂]

El procediment seguit és anàleg a l'anterior tot emprant 4-etinilbenzoni-tril com a lligand. El rendiment obtingut és del 75 % (242 mg).

IR (KBr, cm⁻¹): 2229 m, ν(C≡N); 2106 m, ν(C≡C). RMN-¹H (298K, CDCl₃): 7,63 (m, 4H, H_o), 7,45-7,34 (m, 20H, PPh₄⁺), 7,22 (m, 4H, H_m). ES (-) *m/z*: 448,9 (M⁺, calc.: 448,9). Anal. Calc.: C, 63,93; H, 3,55; N, 3,52. Trobades: C, 63,97; H, 3,60; N, 3,57 .

6.11.3.- SÍNTESI DE [PPh₄][Au((4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè)₂]

Se segueix el mateix procediment que per als casos anteriors, emprant el (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè. Rendiment: 68 % (100 mg).

IR (KBr, cm⁻¹): 2214 m, ν(pyC≡C), 2094 m, ν(C≡CAu). RMN-¹H (298K, acetona-*d*₆): 8,58 (dd, 4H, H_{α-pyr}), 8,04-7,84 (m, 20H, PPh₄⁺), 7,44 (dd, 4H, H_{β-pyr}), 7,38 (m, 4H, H_o), 7,27 (m, 4H, H_m). FAB(-) *m/z*: 601,7 (M⁺, calc: 601,0). Anal. Calc: C, 68,91; H, 3,82; N, 2,98. Trobades: C, 68,95; H, 3,88; N, 2,99.

6.11.4.- SÍNTESI DE [Au(4-metilpiridilacetilè)₂]I

S'addicionen 0,12 ml (1,90 mmols) de CH₃I gota a gota sobre una solució que conté 149 mg (0,19 mmols) de [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂] en 15 ml d'acetona. La solució resultant es deixa agitar 45 min a temperatura ambient, tot observant la precipitació de 42 mg d'un sòlid groc pàl·lid en el mateix medi de reacció. El rendiment és del 65 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 2109 m, ν(C≡C). RMN-¹H (298K, DMSO-*d*₆): 8,68 (d, J(H-H) = 6,5 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,79 (d, 4H, H_{β-pyr}), 4,18 (s, 6H, CH₃). FAB(+) *m/z*: 431,6 (M⁺, calc.: 431,0). Anal. Calc: C, 86,04; H, 6,09; N, 5,02. Trobades: C, 86,08; H, 6,12; N, 5,08.

6.11.5.- SÍNTESI DE [Hg(4-piridilacetilè)₂]

Sobre una solució de 4-etinilpiridina (110 mg, 1,06 mmols) en 20 ml de THF i a -78 °C, s'hi addicionen 0,10 ml (1,06 mmols) de n-BuLi (1,6 M en hexà). La solució pren un color groguenc. Després de 30 minuts d'agitació s'hi addicionen 100 mg (0,37 mmols) de HgCl₂. La solució es manté en agitació durant una hora a temperatura ambient i després es concentra fins a 5 ml. S'obtenen 93 mg d'un sòlid blanc després d'addicionar 20 ml d'etanol. El rendiment del procés és del 62 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 2150 m, ν(C≡C). RMN-¹H (298K, CDCl₃): 8,58 (d, J(H-H) = 11,9 Hz 4H, H_{α-pyr}), 7,33 (d, 4H, H_{β-pyr}). FAB(+) *m/z*: 405,8 (M + H⁺, calc.: 405,6). Anal. Calc: C, 41,52; H, 1,98; N, 6,92. Trobades: C, 41,55; H, 2,01; N, 6,97.

6.11.6.- SÍNTESI DE [Hg((4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè)₂]

Se segueix un procediment anàleg al cas anterior emprant (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè com a lligand. El rendiment obtingut és del 58 % (130 mg).

IR (KBr, cm⁻¹): 2214 m, ν(pyC≡C), 2145 m, ν(C≡CHg). RMN-¹H (298K, CDCl₃): 8,61 (d, J(H-H) = 5,7 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,49 (s, br, 8H, C₆H₄), 7,37 (d, 4H, H_{β-pyr}). FAB(+) *m/z*: 606,2 (M + H⁺, calc: 605,6). Anal. Calc: C, 59,54; H, 2,65; N, 4,63. Trobades: C, 59,57; H, 2,69; N, 4,67.

6.11.7.- SÍNTESI DE [Hg((4-fenil)(4-piridil)acetilè)₂]

El procediment experimental seguit és el mateix al dels casos anteriors emprant (4-bromofenil)(4-piridil)acetilè com a lligand. S'obté un rendiment del 45 %.

IR (KBr, cm⁻¹), $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2214 m. RMN-¹H (298K, DMSO-*d*₆): 8,48 (s, br, 4H, H _{α} pyr), 7,52 (s, br, 4H, H _{β} pyr), 7,40 (s, br, 8H, C₆H₄). FAB (+) *m/z*: 556,9 (M + H⁺, calc: 557,6). Anal. Calc: C, 56,05; H, 2,87; N, 5,03. Trobades: C, 56,07; H, 2,90; N, 5,06.

6.12.- SÍNTESI DE L'ARESTA ORGÀNICA pyC≡CC≡Cpy

El procediment experimental emprat està descrit prèviament a la literatura ¹⁵.

Es dissolen 200 mg (1,94 mmols) d'etnilpiridina en 7 ml de piridina anhidre i s'hi addicionen 15 mg de CuCl (0,15 mmols). Es fa bombollejar un corrent d'O₂ sobre la solució resultant durant 45 min aproximadament. S'observa la formació d'un sòlid blanc cristal·lí que acaba de precipitar addicionant-hi 40 ml d'H₂O. Es filtra el sòlid, es renta amb H₂O i s'asseca. S'obtenen 370 mg del producte desitjat (rendiment del 93 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 2230 m, 2165 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN-¹H (298K, acetona-*d*₆): 8,67 (dd, 4H, H _{α} pyr), 7,55 (dd, 4H, H _{β} pyr).

6.13.- REACCIÓ DE [Re(2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) AMB ARESTES D'OR

6.13.1.- REACCIÓ DE [Re(2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) AMB [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂]

Es dissolen 50 mg (0,08 mmols) de [Re(2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) en 25 ml de THF. A la solució resultant, s'hi addicionen 32 mg (0,04 mmols) de [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂] i s'escalfa a reflux durant 3 hores. A continuació, la solució es filtra a través de celita i es concentra a sequedat. El residu obtingut es recristal·litza amb CH₂Cl₂/èter; el precipitat format es renta amb CHCl₃ i s'obtenen 11 mg del compost [{Re(2,2'-bpy)(CO)₃]₂(4-piridilacetilè)](OTf) (rendiment del 23 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 2092 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 2023 s, 2007 vs, 1897 vs, 1883 vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. RMN- ^1H (298K, acetona- d_6): 9,31 (d, $J(\text{H-H}) = 5,5$ Hz, 2H, $H_6, H_{6'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 9,03 d, $J(\text{H-H}) = 5,5$ Hz, 2H, $H_6, H_{6'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 8,64 (d, $J(\text{H-H}) = 8,3$ Hz, 4H, $H_3, H_{3'}$ (2,2'-bpy)Re-N i (2,2'-bpy)Re-C), 8,37 (t, $J(\text{H-H}) = 8,0$ Hz, 2H, $H_4, H_{4'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 8,25 $J(\text{H-H}) = 7,9$ Hz, 2H, $H_4, H_{4'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 7,95 (d, $J(\text{H-H}) = 5,1$ Hz, 2H, H_{apyr}), 7,89 (t, $J(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, 2H, $H_5, H_{5'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 7,70 (t, $J(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, 2H, $H_5, H_{5'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 6,60 (d, 2H, H_{bpyr}). FAB (+) m/z : 954,3 (M^+ , calc.: 954,4); 926,3 ($M^+ - \text{CO}$, calc.: 926,4); 898,3 ($M^+ - 2 \text{CO}$, calc.: 898,4). Anal. Calc: C, 36,98; H, 1,81; N, 6,34. Trobades: C, 37,02; H, 1,85; N, 6,37.

6.13.2.- REACCIÓ DE $[\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3](\text{OTf})$ AMB $[\text{PPh}_4][\text{Au}((4\text{-etinilfenil})(4\text{-piridil)acetilè})_2]$

Es dissolen 60 mg (0,10 mmols) de $[\text{Re}(2,2'\text{-bpy})(\text{CO})_3](\text{OTf})$ en 25 ml de THF. A la solució resultant s'hi addicionen 49 mg (0,05 mmols) de $[\text{PPh}_4][\text{Au}((4\text{-etinilfenil})(4\text{-piridil)acetilè})_2]$ i s'escalfa a reflux durant 3 hores. Passat aquest temps, la solució es concentra a sequedat i el residu resultant es recristal·litza amb CH_2Cl_2 /èter. El precipitat format es renta amb CHCl_3 i s'obtenen 14 mg de $[\{(2,2'\text{-bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(4\text{-etinilfenil})(4\text{-piridil)acetilè}](\text{OTf})$ (rendiment del 22 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 2201 w, $\nu(\text{pyC}\equiv\text{C})$, 2090 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{CAu})$; 2022 s, 2005 vs, 1898 vs, 1882 vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. RMN- ^1H (298K, acetona- d_6): 9,45 (d, $J(\text{H-H}) = 5,5$ Hz, 2H, $H_6, H_{6'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 9,12 (d, $J(\text{H-H}) = 4,8$ Hz, 2H, $H_6, H_{6'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 8,70 (d, $J(\text{H-H}) = 9,1$ Hz, 4H, $H_3, H_{3'}$ (2,2'-bpy)Re-N i (2,2'-bpy)Re-C), 8,48 (dd, 2H, H_{apyr}), 8,43 (t, $J(\text{H-H}) = 8,0$ Hz, 2H, $H_4, H_{4'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 8,30 ($J(\text{H-H}) = 7,8$ Hz, 2H, $H_4, H_{4'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 7,99 (t, $J(\text{H-H}) = 7,8$ Hz, 2H, $H_5, H_{5'}$ (2,2'-bpy)Re-N), 7,75 (t, $J(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, 2H, $H_5, H_{5'}$ (2,2'-bpy)Re-C), 7,54 (d, 2H, H_{bpyr}), 7,18 (d, $J(\text{H-H}) = 8,6$ Hz, 2H, H_o), 6,81 (d, 2H, H_m). FAB (+) m/z : 1054,7 (M^+ , calc.: 1054,8); 1026,7 ($M^+ - \text{CO}$, calc.: 1026,8). Anal. Calc: C, 40,88; H, 1,99; N, 5,82. Trobades: C, 40,91; H, 2,04; N, 5,85.

6.13.3.- REACCIÓ DE [Re(4,4'-t-butil-2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) AMB [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂]

Es dissolen 50 mg (0,07 mmols) de [Re(4,4'-t-butil-2,2'-bpy)(CO)₃](OTf) en 20 ml d'acetonitril. S'hi addicionen 27 mg (0,035 mmols) de [PPh₄][Au(4-piridilacetilè)₂], a la solució resultant, i la mescla reaccionant s'escalfa a reflux durant 3 hores. La solució es filtra a través de celita, es concentra a sequedat, i el residu resultant es renta amb CHCl₃. S'obtenen així 17 mg de [{Re(4,4'-t-butil-2,2'-bpy)(CO)₃]₂(4-piridilacetilè)](OTf) (rendiment del 35 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 2090 w, ν(C≡C); 2024 s, 2008 vs, 1899 vs, 1887 vs, ν(C=O). RMN-¹H (298K, acetona-*d*₆): 9,23 (d, J(H-H) = 5,9 Hz, 2H, H₆, H_{6'} (2,2'-bpy)Re-N), 8,95 d, J(H-H) = 5,9 Hz, 2H, H₆, H_{6'} (2,2'-bpy)Re-C), 8,67 (d, J(H-H) = 8,5 Hz, 4H, H₃, H_{3'} (2,2'-bpy)Re-N i (2,2'-bpy)Re-C), 7,98 (d, J(H-H) = 10,6 Hz, 2H, H_{αpyr}), 7,90 (d, J(H-H) = 7,8 Hz, 4H, H₄, H_{4'} (2,2'-bpy)Re-N i (2,2'-bpy)Re-C), 7,72 (d, J(H-H) = 5,9 Hz, 4H, H₅, H_{5'} (2,2'-bpy)Re-N i (2,2'-bpy)Re-C), 6,66 (d, 2H, H_{βpyr}). ES (+) *m/z*: 1180,3 (M⁺, calc.: 1179,2); 1152,3 (M⁺ - CO, calc.: 1151,2), 641,2 (M⁺ - Re(t-butil)(CO)₃, calc.: 640,6). Anal. Calc: C, 45,17; H, 3,91; N, 5,27. Trobades: C, 45,20; H, 3,94; N, 5,29.

6.14.- SÍNTESI DE CANTONADES

6.14.1.- [PdCl₂(dppp)]

S'addicionen 1,20 g (2,92 mmols) de 1,3-bis(difenilfosfino)propà en una suspensió de PdCl₂ (0,52 g, 2,92 mmols) en acetona (30 ml). Després de 3 dies d'agitació constant es forma un precipitat de color rosa pàl·lid. El rendiment obtingut és del 78 % (1,34 g).

IR (KBr, cm⁻¹): 1483 m, 1434 s, ν(C=C, ar); 1102 s, ν(P-C). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₃COCH₃, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 10,0 (s). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 7,86-7,29 (m, 20H, Ph), 2,40 (s, br, 4H, P-CH₂), 2,15 (m, br, P-CH₂-CH₂).

6.14.2.- [PdCl₂(dppf)]

Es dissolen 252 mg (0,88 mmols) de [PdCl₂(COD)] en 25 ml d'acetona. S'addicionen 489 mg de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocè (0,88 mmols) a la dissolució resultant, i s'observa que a l'instant, la solució, que era de color groc, es torna de color vermell i, després de mitja hora d'agitació constant, precipita el producte desitjat, que es filtra i asseca al buit. Les aigües mares del filtrat, es concentren fins a 10 ml i s'hi addicionen 25 ml d'hexà, obtenint-se una segona fracció del producte. El rendiment total del procés és del 92 % (592 mg).

IR (KBr, cm⁻¹): 1476 m, 1441 s, v(C=C, ar); 1103 s, v(P-C). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₃COCH₃, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 33,4 (s). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 7,88-7,51 (m, 20H, Ph), 4,67 i 4,60 (2 x s, 8H, C₅H₄-P).

6.14.3.- [PdCl₂(dppbz)]

El mètode de síntesi emprat és el mateix que en el cas anteriors. S'obtenen 384 mg, essent un rendiment del 70 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 1478 m, 1436 s, v(C=C, ar); 1102 s, v(P-C). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₃COCH₃, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 62,7 (s). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 7,71-7,67 (m, 4H, P-C₆H₄-P), 7,62-7,41 (m, 20H, Ph).

6.14.4.- [PtCl₂(dppbz)]

Es dissolen 200 mg (0,54 mmols) de [PtCl₂(COD)] en 20 ml de CH₂Cl₂. S'addicionen 239 mg (0,54 mmols) de 1,2-bis(difenilfosfino)benzè a la solució resultant i es deixa en agitació constant durant una hora. S'obtenen així 262 mg d'un sòlid blanc. El rendiment és del 68 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 1476 m, 1438 s, v(C=C, ar); 1103 s, v(P-C). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₃COCH₃, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 39,7 (s, ¹J(Pt-P) = 3605 Hz). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 7,77-7,63 (m, 4H, P-C₆H₄-P), 7,61-7,45 (m, 20H, Ph).

6.14.5.- [PdCl₂(depe)]

El mètode de síntesi emprat és el mateix que en els cas 6.14.2. S'obtenen 219 mg del producte (rendiment del 65 %).

RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₃COCH₃, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 85,4 (s).
RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 2,30 (m, 4H, P-(CH₂)₂), 2,07 (m, 8H, P-CH₂-CH₃), 1,31 (dt, ³J(P-H) = 18,9 Hz, ³J(H-H) = 7,6 Hz, 12H, P-CH₂-CH₃).

6.14.6.- [PtCl₂(depe)]

Se segueix el mateix procediment que en el cas 6.14.4 i s'obtenen 249 mg del compost desitjat. El rendiment del procés és del 60 %.

RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 56,0 (s, ¹J(Pt-P) = 3543 Hz). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 2,23 (m, 4H, P-(CH₂)₂), 1,88 (m, 8H, P-CH₂-CH₃), 1,25 (dt, ³J(P-H) = 22,1 Hz, ³J(H-H) = 4,2 Hz, 12H, P-CH₂-CH₃).

6.14.7.- [Pd(OTf)₂(dppbz)]

Es dissolen 180 mg (0,29 mmols) de [PdCl₂(dppbz)] en 20 ml de CH₂Cl₂. A continuació, s'hi addicionen 259 mg (1,02 mmols) de AgOTf. La mescla reaccionant es tapa amb paper de plata per protegir-la de la llum i es deixa amb agitació constant durant una hora. Es filtra a través de celita i la solució es concentra fins a 5 ml. Després d'addicionar-hi èter (15 ml) precipiten 173 mg d'un sòlid de color blanc. El un rendiment del 70 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 1478 m, 1438 s, ν(C=C, ar); 1102 s, ν(P-C); 1255, 1178 vs, 1024 s (OTf). RMN-³¹P{¹H} (298 K, CH₂Cl₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): 67,5 (s). RMN-¹H (298 K, CDCl₃): 7,78-7,76 (m, 4H, P-C₆H₄-P), 7,68-7,47 (m, 20H, Ph).

6.14.8.- [Pd(OTf)₂(depe)]

El procediment experimental seguit és el mateix que en el cas anterior. S'obtenen 56 mg del compost desitjat amb un rendiment del 34 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 1250 vs, 1160 s, 1027 vs (OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 94,2 (s). RMN- ^1H (298 K, CDCl_3): 2,65 (m, 4H, P- $(\text{CH}_2)_2$), 2,41 (m, 8H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,41 (dt, $^3\text{J}(\text{P-H}) = 19,8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, 12H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

6.14.9.- [Pt(OTf) $_2$ (depe)]

Se segueix el mateix procediment experimental que en els casos anteriors. El rendiment obtingut en la síntesi d'aquest compost és del 30 % (30 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 1271 vs, 1174 s, 1034 vs (OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 54,9 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3950$ Hz). RMN- ^1H (298 K, CD_2Cl_2): 2,30 (m, 4H, P- $(\text{CH}_2)_2$), 2,10 (m, 8H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,31 (dt, $^3\text{J}(\text{P-H}) = 19,6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,7$ Hz, 12H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

6.14.10.- [Pt(dppp)(4-etinilbenzoni-tril) $_2$]

Es dissolen 56 mg (0,44 mmols) de 4-etinilbenzoni-tril en THF (15 ml). La dissolució es refreda a -78 °C i s'hi addicionen gota a gota 0,28 ml (0,44 mmols) de n-BuLi (1,6 M en hexà) i es deixa una hora reaccionant. La solució adquireix un color groguenc. A continuació s'hi addicionen 100 mg (0,14 mmols) de $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ a la mateixa temperatura i la solució es manté en agitació constant tot deixant que la temperatura augmenti fins a 25 °C. La solució es concentra a sequedat i s'obté un sòlid verd clar. S'extreu amb toluè (aproximadament 30 ml) i es concentra novament a sequedat obtenint-se un sòlid groc clar que es renta amb èter (5 ml) i es recristal·litza dissolent en 1 ml de CH_2Cl_2 i precipitant amb èter (6 ml). El rendiment de la reacció és del 65 % (123 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2223 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 2113 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, THF, inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): -7,2 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 2173$ Hz). RMN- ^1H (298 K, CDCl_3): 7,59 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 8,5$ Hz, 4H, $\text{CN-C}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 7,40-7,36 (m, 20H, Ph), 6,81 (d, 4H, $\text{CN-C}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 2,53 (br, 4H, P- CH_2), 2,24 (m, br, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$). FAB(+) m/z : 859,6 (($\text{M}+\text{H}^+$), calc.: 859,1); 733,80 (($\text{M} - 4\text{-etinilbenzoni-tril}$), calc.: 733,09). Anal. Calc.: C, 62,86; H, 3,95; N, 3,26. Trobades: C, 62,90; H, 3,97; N, 3,28.

6.14.11.- [Pd(dppp)(4-etinilpiridina)₂](OTf)₂

6.14.11.1.- Síntesi de la 4-etinilpiridina

El procediment experimental emprat en aquesta síntesi és anàleg al descrit prèviament a la bibliografia ¹⁵, però amb algunes modificacions.

Es dissolen 2,50 g (12,86 mmols) de 4-bromopiridina·HCl en 10 ml de NHEt₂ recentment destil·lada. S'hi addicionen 1,4 ml (14,33 mmols) de 2-metil-3-butin-2-ol i la suspensió resultant es refreda a 0 °C amb un bany de gel. A continuació s'hi addicionen 84 mg (0,12 mmols) de [PdCl₂(PPh₃)₂] i 12 mg (0,06 mmols) de CuI i després de 15 min es retira el bany de gel. La suspensió resultant es manté en agitació constant durant tota la nit, protegint-la de la llum amb paper de plata. Passat aquest temps la suspensió, que ha adquirit un color verdós, es concentra a sequedat. Es renta amb H₂O (2 x 10 ml) i el sòlid restant s'extreu amb CH₂Cl₂ (25 ml). La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre, es filtra i es concentra a sequedat. El sòlid resultant es fa passar per una columna de sílica gel i s'elueix amb una mescla de dissolvents hexà : acetat d'etil, 1:4. S'obtenen 1,86 g de 2-metil-4-(4-piridil)-3-butin-2-ol (sòlid groc) amb un 89 % de rendiment.

A continuació es dissol aquest compost en 25 ml de toluè i s'hi addicionen 0,39 g (9,75 mmols) de NaOH prèviament triturat. La solució resultant s'escalfa a reflux durant 2 hores. Passat aquest temps s'observa que s'ha tornat de color marró fosc i es forma un precipitat. Es filtra i la solució es concentra a sequedat obtenint un sòlid marró que se sublima al buit per a donar 0,99 g d'etinilpiridina (sòlid blanc cristal·lí). El rendiment és del 85 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 3131 s, ν(C-H); 2098 s, ν(C≡C). RMN-¹H (298 K, acetona-*d*₆): 8,59 (d, J(H-H) = 5,8 Hz, 2H, H_{α-pyr}), 7,41 (d, 2H, H_{β-pyr}), 4,01 (s, 1H, C≡CH).

6.14.11.2.- [Pd(dppp)(4-etinilpiridina)₂](OTf)₂

Es dissolen 23 mg (0,03 mmols) de [Pd(dppp)(H₂O)₂](OTf)₂ en 10 ml de THF donant una dissolució de color verd pàl·lid. S'hi addicionen 6 mg (0,06 mmols) de 4-etinilpiridina. A l'instant la dissolució es torna incolora. Es deixa 1 hora en agitació i la solució es concentra fins aproximadament 3 ml. A continuació s'hi addicionen 35 ml de

pentà obtenint-se 22 mg d'un sòlid blanc, que es filtra i s'asseca al buit sota atmosfera de nitrogen. El rendiment és del 78 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 3233 m, $\nu(\text{C-H})$; 2115 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1260 vs, 1157 m, 1101 m, 1029 vs, (OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, THF, inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 6,0 (s). RMN- ^1H (298 K, acetona- d_6): 9,00 (m, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,85-7,33 (m, 20H, Ph), 7,25 (m, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,35 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,43 (s, br, 4H, P-CH_2), 2,32 (m, br, 2H, PCH_2CH_2). ES (+) m/z : 362,1 (M^{2+} , calc.: 362,0). Anal. Calc.: C, 50,46; H, 3,50; N, 2,70; S, 6,20. Trobats C, 49,88; H, 3,52; N, 2,67; S, 6,18.

6.14.12.- [Pt(dppp)(4-etinilpiridina) $_2$](OTf) $_2$

El procediment és igual al cas anterior, tot usant [Pt(dppp)(H_2O) $_2$](OTf) $_2$ en lloc del compost anàleg de Pd. El rendiment és del 75 % (16 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 3230 m, $\nu(\text{C-H})$, 2109 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1260 vs, 1159 m, 1100 m, 1030 vs, (OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, THF, inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): -16,1 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3064$ Hz). RMN- ^1H (298 K, acetona- d_6): 9,01 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 6,4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,81-7,31 (m, 20H, Ph), 7,07 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyr}}$), 4,33 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,42 (s, br, 4H, P-CH_2), 2,17 (m, br, 2H, PCH_2CH_2). ES (+) m/z : 406,2 (M^{2+} , calc.: 406,7). Anal. Calc.: C, 46,44; H, 3,24; N, 2,52; S, 5,76. Trobades C, 46,53; H, 3,51; N, 2,29; S, 5,22.

6.14.13.- [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè) $_2$ (dppp)]

Es dissolen 114 mg (0,44 mmols) de 4-bromofenil-4-piridilacetilè en 15 ml de THF. La solució groga es refreda a -78 °C i es torna de color verd fosc un cop addicionats gota a gota 0,28 ml de $n\text{-BuLi}$ (0,44 mmols). Després d'una hora d'agitació, s'hi addicionen 100 mg (0,15 mmols) de [PtCl $_2$ (dppp)]. Es deixa augmentar la temperatura fins a temperatura ambient i es manté en agitació constant durant 3 dies. La solució es concentra a sequedat i s'extreu amb toluè calent (60 ml) que, posteriorment, s'evapora al buit. El sòlid resultant es dissol amb la mínima quantitat de CH_2Cl_2 i es fa precipitar amb èter, obtenint-se un sòlid cristal·lí de color groc clar. El rendiment del procés és del 13 % (19 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2207 s, 2151 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, THF, inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): -2,4 (s, $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 1717$ Hz). RMN- ^1H (298 K, CDCl_3): 8,46 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 6,1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,45-7,26 (m, 20H, Ph), 7,22 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 7,10 (m, 4H, $\text{PtC}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 6,69 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,7$ Hz, 4H, $\text{PtC}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 2,61 (s, br, 4H, $\text{P}-\text{CH}_2$), 1,88 (m, br, 2H, PCH_2CH_2). FAB (+) m/z : 964,2 ($\text{M} + \text{H}^+$, calc.: 964,1). Anal. Calc.: C, 58,82; H, 4,25; N, 2,59. Trobades: C, 58,87; H, 4,29; N, 2, 62.

6.14.14.- [Pt((4-fenil)(4-piridil)acetilè) $_2$ (dppf)]

Es dissolen 94 mg (0,36 mmols) de 4-bromofenil-4-piridilacetilè en 20 ml de THF. La dissolució es refreda fins a -78 °C i s'hi addicionen gota a gota 0,23 ml (0,36 mmols) de $n\text{-BuLi}$ (1,6 M en hexà) observant-se que la dissolució es torna de color verd fosc. Es manté 1 hora en agitació constant i posteriorment s'hi afegixen 100 mg (0,12 mmols) de $[\text{PtCl}_2(\text{dppf})]$. Es deixa pujar la temperatura fins a temperatura ambient i la solució es torna de color vermell-marronós. La reacció finalitza després de dos dies en agitació constant, es concentra a sequedat, s'extreu amb toluè calent (60 ml) i s'evapora al buit per a obtenir un sòlid de color groc. Es recristal·litza dissolent amb CH_2Cl_2 (1,5 ml) i precipitant amb hexà (6 ml) i s'obté així un producte groc-verdós amb un rendiment del 10 % (13 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2209 s, 2148 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, THF, inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 14,0 (s, $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 1948$ Hz). RMN- ^1H (298 K, CDCl_3): 8,50 (m, 4H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,44-7,27 (m, 20H, Ph), 7,24 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,5$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 6,90 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,1$ Hz, 4H, $\text{PtC}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 6,64 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,1$ Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2,o\text{H}_{2,m}$), 4,32 i 4,20 (2 x s, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-P}$). FAB (+) m/z : 1105,9 ($\text{M} + \text{H}^+$, calc.: 1106,5). Anal. Calc.: C, 39,14; H, 2,36; N, 2,54. Trobades: C, 39,17; H, 2,40; N, 2,58.

6.14.15.- [Pt((4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè) $_2$ (dppp)]

Es dissolen 9 mg (0,014 mmols) de $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$ en una mescla de dissolvents DMF : NH_2Et (6ml : 2ml). S'hi addicionen 42 mg (0,21 mmols) de (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè dissolts en 1 ml de THF i 1 mg (0,005 mmols) de CuI . Després de 45 min

d'agitació constant, s'hi addicionen 20 ml d'H₂O. Precipiten 8 mg d'un sòlid de color marró clar. El rendiment és del 60 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 2214 m, $\nu(\text{pyC}\equiv\text{C})$, 2094 m, $\nu(\text{PtC}\equiv\text{C})$. RMN-³¹P{¹H} (298 K, DMF-NHEt₂, inset acetona-*d*₆ amb 1% POME₃): -6,8 (s, ¹J(Pt-P) = 2180 Hz). RMN-¹H (298 K, DMSO-*d*₆): 8,57 (d, J(H-H) = 5,6 Hz, 4H, H_{α-pyr}), 7,82-7,45 (m, 24H, Ph + H_{β-pyr}), 7,27 (d, J(H-H) = 8,2 Hz, 4H, PtC₆H_{2,o}H_{2,m}), 6,68 (d, 4H, PtC₆H_{2,o}H_{2,m}), 2,48 (s, br, 4H, P-CH₂), 1,88 (m, br, 2H, PCH₂CH₂). FAB (+) *m/z*: 1012,5 (M + H⁺, calc.: 1014,1). Anal. Calc.: C, 67,52; H, 4,15; N, 2,76. Trobades: C, 67,57; H, 4,18; N, 2,79.

6.15.- SÍNTESI DE POLÍGONS MOLECULARS AMB L'ARESTA pyC≡CC≡Cpy

6.15.1.- REACCIÓ DE [Pd(dppp)(H₂O)₂](OTf)₂ AMB pyC≡CC≡Cpy. OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI: QUADRAT [Pd(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]₄(OTf)₈ I TRIANGLE [Pd(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]₃(OTf)₆

Es dissolen 65 mg (0,07 mmols) de [Pd(dppp)(H₂O)₂](OTf)₂ en 7 ml de CH₂Cl₂. A la solució resultant s'hi addicionen 15 mg (0,07 mmols) de 1,4-bis(4-piridil)butadií i es deixa agitar 2 hores a temperatura ambient. Posteriorment es concentra fins a 2 ml i s'hi addicionen 15 ml d'èter. S'obtenen 73 mg d'un sòlid de color verd clar amb un rendiment del 95 %.

Quadrat: RMN-³¹P{¹H} (298 K, nitrometà-*d*₃): 7,5 (s). RMN-¹H (298K, nitrometà-*d*₃): 8,73 (d, J(H-H) = 4,4 Hz, 16H, H_{α-pyr}), 7,84-7,32 (m, 80 H, Ph), 7,22 (m, 16 H, H_{β-pyr}), 3,27 (br, 16 H, P-CH₂-), 2,30 (m, br, 8 H, P-CH₂-CH₂). ES(+) *m/z*: 360,7 [Pd(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]²⁺ (calc: 361,2); 666,7 (M - 5 OTf)⁵⁺ (calc.: 667,3).

Triangle: ³¹P{¹H}-NMR (298 K, nitrometà-*d*₃): 8,1 (s). RMN-¹H (298K, nitrometà-*d*₃): 8,63 (d, J(H-H) = 5,8 Hz, 12H, H_{α-pyr}), 7,84-7,32 (m, 60 H, Ph), 7,22 (m, 12 H, H_{β-pyr}), 3,27 (br, 12H, P-CH₂-), 2,30 (m, br, 6 H, P-CH₂-CH₂-). ES(+) *m/z*: 360,7 (M - 6OTf)⁶⁺ (calc.: 361,2).

Quadrat/Triangle: IR (KBr, cm^{-1}): 2220 m, 2150 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1257, 1159 vs, 1103 s, 1029 vs, OTf). Anal. Calc.: C, 50,57; H, 3,33; N, 2,74; S, 6,27 ($\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$)_{xn}, (nx1020,40). Trobades: C, 50,62; H, 3,37; N, 2,87; S, 6,73.

6.15.2.- REACCIÓ DE [Pt(dppp)(H₂O)₂](OTf)₂ AMB pyC≡CC≡Cpy. OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI: QUADRAT [Pt(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]₄(OTf)₈ I TRIANGLE [Pt(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]₃(OTf)₆

Se segueix el mateix procediment experimental que en el cas anterior, i s'obtenen 67 mg d'un sòlid de blanc amb un 96 % de rendiment.

Quadrat: RMN-³¹P{¹H} (298 K, nitrometà-*d*₃): -14,9 (s, ¹J(Pt-P) = 3022 Hz). RMN-¹⁹⁵Pt{¹H} (298 K, nitrometà-*d*₃): -4421 (t, ¹J(Pt-P) = 3022 Hz). RMN-¹H (298K, nitrometà-*d*₃): 8,83 (m, 16 H, H_{α-pyr}), 7,80-7,38 (m, 80 H, Ph), 7,25 (m, 16 H, H_{β-pyr}), 3,36 (s, br, 16 H, P-CH₂-), 2,40 (m, br, 8 H, P-CH₂-CH₂-). ES(+) *m/z*: 406,1 [Pt(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]²⁺ (calc.: 405,55); 960,8 (M - 4OTf)⁴⁺ (calc.: 960,1).

Triangle: RMN-³¹P{¹H} (298 K, nitrometà-*d*₃): -14,5 (s, ¹J(Pt-P) = 3021 Hz). RMN-¹⁹⁵Pt{¹H} (298 K, nitrometà-*d*₃): -4436 (t, ¹J(Pt-P) = 3021 Hz). RMN-¹H (298K, nitrometà-*d*₃): 8,62 (d, J(H-H) = 2,7 Hz, 12 H, H_{α-pyr}), 7,80-7,38 (m, 60 H, Ph), 7,26 (m, 12 H, H_{β-pyr}), 3,36 (br, 12 H, P-CH₂-), 2,40 (m, br, 6 H, P-CH₂-CH₂-). ES(+) *m/z*: 406,1 [Pt(dppp)(pyC≡CC≡Cpy)]²⁺ (calc.: 405,55); 960,8 (M - 3OTf)³⁺ (calc.: 960,1).

Quadrat/Triangle: IR (KBr, cm^{-1}): 2164 m, 2145 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1260 vs, 1156 s, 1101 s, 1029 vs, (OTf). Anal. Calc.: C, 46,52; H, 3,10; N, 2,52; S, 5,77 ($\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2$)_{xn}, (nx1109,09). Trobades: C, 46,40; H, 3,41; N, 2,70; S, 6,00.

6.15.3.- REACCIÓ DE [Pd(dppf)(H₂O)₂](OTf)₂ AMB pyC≡CC≡Cpy. OBTENCIÓ DEL QUADRAT [Pd(dppf)(pyC≡CC≡Cpy)]₄(OTf)₈

Mitjançant el mateix procediment que en els casos anteriors s'obtenen 82 mg d'un sòlid de color violat amb un rendiment del 97 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2221 m, 2165 m, 2144 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1257 vs, 1160 s, 1103 s, 1030 vs, OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 32,8 (s). RMN- ^1H (298K, CDCl_3): 8,80 (m, 16 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,86-7,56 (m, 80 H, Ph), 6,97 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 5,9$ Hz, 16 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,82 (s, 16H, $\text{C}_5\text{H}_{\alpha\text{-Cp}}$), 4,59 (s, 16 H, $\text{C}_5\text{H}_{\beta\text{-Cp}}$). ES(+) m/z : 432,0 $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]^{2+}$ (calc.: 432,4); 534,2 $[(\text{M}+\text{H}^+) - 6\text{OTf}]^{7+}$ (calc.: 536,0); 782,0 $(\text{M} - 5\text{OTf})^{5+}$ (calc.: 781,0); 809,2 $[(\text{M}+\text{H}^+) - 4\text{OTf}]^{5+}$ (calc.: 811,2); 1013,0 $(\text{M} - 4\text{OTf})^{4+}$ (calc.: 1013,0); 1400,1 $(\text{M} - 3 \text{OTf})^{3+}$ (calc.: 1401,4). Voltametria cíclica (CH_2Cl_2 , $[\text{Pd}] = 5 \times 10^{-4}$ M): $E_{1/2} = 0,81$ V. Anal. Calc.: C, 49,53; H, 3,27; N, 2,24; S, 5,50 ($\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$)_{xn}, (nx1162,79). Trobades: C, 49,58; H, 3,32; N, 2,28; S, 5,53.

6.15.4.- REACCIÓ DE $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ amb $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$. OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI: QUADRAT $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_4(\text{OTf})_8$ I TRIANGLE $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_3(\text{OTf})_6$

El procediment experimental seguit és anàleg als casos anteriors. S'obtenen 75 mg d'un sòlid taronja amb un rendiment del 94 %.

Quadrat: RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 2,7 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) \cong 3430$ Hz: els satèl·lits d'aquesta espècie es troben sota dels de l'espècie triangle). RMN- $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): -4253 (t, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3434$ Hz). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,46 (m, 16 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,93-7,56 (m, 80 H, Ph), 7,33 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 16,8$ Hz, 16 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,77 (s, 16 H, (s, 16H, $\text{C}_5\text{H}_{\alpha\text{-Cp}}$), 4,62 (s, 16 H, $\text{C}_5\text{H}_{\beta\text{-Cp}}$). ES(+) m/z : 882,0 $[(\text{M}+\text{H}^+) - 4\text{OTf}]^{5+}$ (calc.: 882,2); 1103,2 $(\text{M} - 4\text{OTf})^{4+}$ (calc.: 1102,7); 1140,6 $[(\text{M}+\text{H}^+) - 3\text{OTf}]^{4+}$ (calc.: 1140,0).

Triangle: RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 2,8 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3461$ Hz). RMN- $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): -4261,7 (t, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3461$ Hz). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,33 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 4,3$ Hz, 12 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,93-7,56 (m, 60 H, Ph), 7,15 (d, 12 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 4,77 (s, 12 H, $\text{C}_5\text{H}_{\alpha\text{-Cp}}$), 4,69 (s, 12 H, $\text{C}_5\text{H}_{\beta\text{-Cp}}$). ES(+) m/z : 827,7 $[(\text{M}+\text{H}^+) - 3\text{OTf}]^{4+}$ (calc.: 827,1); 1103,2 $(\text{M} - 3\text{OTf})^{3+}$ (calc.: 1102,5). Voltametria cíclica (CH_2Cl_2 , $[\text{Pt}] = 5 \times 10^{-4}$ M): $E_{1/2} = 0,88$ V.

Quadrat/Triangle: IR (KBr, cm^{-1}): 2228 m, 2171 m, 2151 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1257 vs, 1161 vs, 1104 s, 1030 vs, (OTf). Anal. Calc.: C, 47,95; H, 3,04; N, 2,24. S, 5,11 ($\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2$)_{xn}, (nx1251,48). Trobades: C, 48,12; H, 3,07; N, 2,28; S, 5,14.

6.15.5.- REACCIÓ DE $[\text{Pd}(\text{depe})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ AMB $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$. OBTENCIÓ DEL QUADRAT $[\text{Pd}(\text{depe})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_4(\text{OTf})_8$

S'obtenen 53 mg d'un sòlid de color blanc seguint el mateix procediment experimental descrit per als compostos anteriors. El rendiment és del 90 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2166 m, 2143 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1260 vs, 1178 s, 1102 m, 1032 vs, (OTf). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): 78,5 (s). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,85 (s, br, 16 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,68 (s, br, 16 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 2,47 (m, 16 H, $\text{P}-(\text{CH}_2)_2$), 2,16 (m, 32 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,26 (dt, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H}) = 18,6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,5$ Hz, 48 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). FAB(+) m/z : 461,1 $[\text{Pd}(\text{depe})(\text{OTf})]^+$ (calc.: 461,7); 666,2 $(\text{M} - 4\text{OTf})^{4+}$ (calc.: 665,7), 937,3 $(\text{M} - 3\text{OTf})^{3+}$ (calc.: 937,2). Anal. Calc.: C, 38,30; H, 3,92; N, 3,44; S, 7,86 ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$)_{xn}, (nx814,65). Trobades: C, 38,52; H, 3,87; N, 3,51; S, 7,91.

6.15.6.- REACCIÓ DE $[\text{Pt}(\text{depe})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ AMB $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$. OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI: QUADRAT $[\text{Pt}(\text{depe})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_4(\text{OTf})_8$ I TRIANGLE $[\text{Pt}(\text{depe})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_3(\text{OTf})_6$

El procediment seguit en aquesta síntesi és el mateix que en els altres casos. S'obtenen 43 mg d'un sòlid blanc amb un rendiment del 75 %.

Quadrat: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): 37,6 (s, $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3130$ Hz). RMN- $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): -4672 (t, $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3130$ Hz). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,91 (m, 16 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,80 (d, $\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 5,9$ Hz, 16 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 2,26 (m, 16 H, $\text{P}-(\text{CH}_2)_2$), 2,10 (m, 32 H, CH_2-CH_3), 1,25 (dt, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H}) = 18,7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8,1$ Hz, 48 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). ES(+) m/z : 303,7 $[\text{Pt}(\text{depe})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]^{2+}$ (calc.: 302,7); 388,8 $[(\text{M} + \text{H}^+) - 6\text{OTf}]^{7+}$ (calc.: 388,6); 756,6 $(\text{M} - 4\text{OTf})^{4+}$

Triangle: RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): 37,9 (s, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3130$ Hz). RMN- $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ (298 K, nitrometà- d_3): -4682 (t, $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 3130$ Hz). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,87 (m, 12 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,75 (d, $\text{J}(\text{H-H}) = 5,9$ Hz, 12 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 2,26 (m, 12 H, P- $(\text{CH}_2)_2$), 2,10 (m, 24 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,25 (dt, $^3\text{J}(\text{P-H}) = 18,7$ Hz, $\text{J}(\text{H-H}) = 8,1$ Hz, 36 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). ES(+) m/z : 303,7 [$\text{Pt}(\text{depe})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})$] $^{2+}$ (calc.: 302,7); 756,6 (M - 3 OTf) $^{3+}$.

Quadrat/Triangle: IR (KBr, cm^{-1}): 2165 m, 2144 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1261 vs, 1180 s, 1102 m, 1035 vs, (OTf). Anal. Calc.: C, 34,54; H, 3,54; N, 3,10; S, 7,08 ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2$) $_{\text{xn}}$, (nx903,34). Trobades: C, 34,70; H, 3,57; N, 3,12; S, 7,21.

6.15.7.- REACCIÓ DE $[\text{Pd}(\text{dppbz})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ AMB $\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy}$. OBTENCIÓ DE L'EQUILIBRI: QUADRAT $[\text{Pd}(\text{dppbz})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_4(\text{OTf})_8$ I TRIANGLE $[\text{Pd}(\text{dppbz})(\text{pyC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cpy})]_3(\text{OTf})_6$

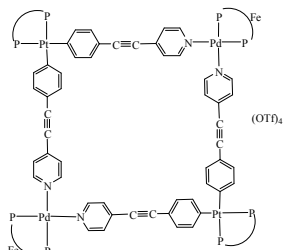
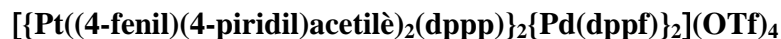
Mitjançant un procediment anàleg als casos anteriors s'obté el producte desitjat (64 mg d'un sòlid de color blanc) amb un 95% de rendiment.

Quadrat: RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 58,7 (s). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,60 (m, 16 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,15-7,98 (m, 16 H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-P}$), 7,71-7,38 (m, 80 H, Ph), 7,16 (m, 16 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$). FAB(+) m/z : 552,1 (M - 6 OTf) $^{6+}$ (calc.: 554,2); 905,1 (M - 4OTf) $^{4+}$ (calc.: 905,9).

Triangle: RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 59,4 (s). RMN- ^1H (298K, nitrometà- d_3): 8,48 (m, 12 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,15-7,98 (m, 12 H, P- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-P}$), 7,71-7,38 (m, 60 H, Ph), 7,11 (m, 12 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$). FAB(+) m/z : 905,1 (M - 3 OTf) $^{3+}$ (cal.: 905,9).

Quadrat/Triangle: IR (KBr, cm^{-1}): 2225 m, 2170 m, 2148 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1257 vs, 1155 vs, 1101 vs, 1030 vs, (OTf). Anal. Calc.: C, 52,34; H, 3,03; N, 2,65; S, 6,07 ($\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$) $_{\text{xn}}$, (nx1054,87). Trobades: C, 52,51; H, 3,07; N, 2,69; S, 6,13.

6.16.- SÍNTESI DEL QUADRAT



Es dissolen 12 mg (0,01 mmols) de $[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})]$ en 2 ml de CH_2Cl_2 . Sobre aquesta dissolució, s'hi addiciona, gota a gota, una solució formada per 12 mg (0,01 mmols) de $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ en 1 ml de CH_2Cl_2 . La mescla reaccionant es deixa 1 hora en agitació constant. Passat aquest temps la solució pren un color taronja fosc. Es concentra fins a 1 ml aproximadament i el producte desitjat precipita amb l'addició d'èter (6 ml). El rendiment de la reacció és del 70 % (13 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2209 s, 2150 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1258 vs, 1157 m, 1101 m, 1029 vs, (OTf).
 RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, CH_2Cl_2 , inset acetona- d_6 amb 1% POMe_3): 31,1 (s, Pd- PPh_2Fc), -3,4 (s, $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 1719$ Hz, Pt- $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3^-$). RMN- ^1H (298K, CDCl_3): 8,55 (m, 8 H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 7,80-6,72 (m, 96 H, Ph + $\text{PtC}_6\text{H}_2,\text{oH}_2,\text{m} + \text{H}_{\beta\text{pyr}}$), 6,47 (m, 8 H, $\text{PtC}_6\text{H}_2,\text{oH}_2,\text{m}$), 4,73 (s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_{\alpha\text{-Cp}}$), 4,58 (s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_{\beta\text{-Cp}}$), 2,57 (s, br, 8 H, P- CH_2^-), 1,79 (m, br, 4 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2^-$).
 ES(-)(m/z): 811,0 (M - 4 OTf) $^{4+}$ (calc.: 811,9); 962,3 ($[\text{Pt}((4\text{-fenil})(4\text{-piridil})\text{acetilè})_2(\text{dppp})] + \text{H}^+$) (calc.: 964,1). Anal. Calc.: C, 29,37; H, 2,03; N, 0,73; S, 3,33. Trobades: C, 29,40; H, 2,07; N, 0,71; S, 3,36.

CRISTALLS LÍQUIDS

6.17.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

6.17.1.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})]_n$

Es dissolen 50 mg (0,49 mmols) d'etnilpiridina en 14 ml d'una mescla de dissolvents THF : MeOH, 1:1. Posteriorment s'hi addicionen 155,6 mg (0,49 mmols) de

ClAu(tht) i 199,1 mg (2,45 mmols) d'acetat de sodi. La solució resultant es manté en agitació constant durant 45 min. S'observa la formació d'un precipitat de color groc pàl·lid. Es filtra, es renta amb MeOH (5 ml) i THF (5 ml) i el producte format s'asseca al buit. S'obtenen 102 mg del compost desitjat. El rendiment és del 71 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2126 s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. Anal. Calc.: C, 28,10; H, 1,34; N, 4,68. Trobades: C, 28,14; H, 1,32; N, 4,70.

6.17.2.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

En una suspensió formada per 40 mg (0,13 mmols) de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})]_n$ en 7 ml de toluè, s'hi addicionen 51 mg (0,13 mmols) de $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$. Després de 15 min d'agitació constant, la suspensió es concentra a sequedat i el residu format es renta amb hexà (8 ml). Per tal de recristal·litzar el compost, es dissol en 2 ml de CH_2Cl_2 i es precipita amb hexà (8 ml) obtenint-se 55 mg d'un sòlid blanc (rendiment del 60 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 2221 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 2130 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN- ^1H (298K, CDCl_3): 8,48 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 6,0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,11 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 8,9$ Hz, 2H, $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,61 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 9,04$ Hz, 2H, $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,38 (d, 2H, $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,31 (d, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 6,98 (d, 2H, $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 4,05 (t, $J(\text{H}-\text{H}) = 6,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4$), 1,85-0,85 (m, 19H, C_9H_{19}). FAB(+) m/z : 679,3 ($\text{M} + \text{H}^+$, calc.: 679,0). Anal. Calc.: C, 54,87; H, 4,87; N, 4,13. Trobades: C, 54,85; H, 4,89; N, 4,16.

6.18.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

6.18.1.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN})]_n$

Se segueix el mateix procediment experimental que en el cas anterior, emprant 4-etinilbenzoni-tril com a lligand en lloc de la 4-etinilpiridina. El rendiment del procés és del 65% (125 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2228 m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 2116 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$). Anal. Calc.: C, 33,44; H, 1,24; N, 4,33. Trobades: C, 33,47; H, 1,28; N, 4,35.

6.18.2.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

El procediment experimental seguit ha estat el mateix que en el cas anterior. S'obtenen 65 mg d'un sòlid de color rosa pàl·lid amb un rendiment del 65 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 2219 s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 2122 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. RMN- ^1H (298K, CDCl_3): 8,11 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 8,9$ Hz, 2H, CO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,61 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 7,95$ Hz, 2 H, NC- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,52 (s, 4 H, $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CN}$), 7,38 (d, 2 H, NC- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 6,98 (d, 2 H, CO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 4,05 (t, 2 H, $J(\text{H}-\text{H}) = 6,5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O-}\text{C}_6\text{H}_4$), 1,85-0,85 (m, 19 H, C_9H_{19}). FAB(+) m/z : 703,3 (M + H^+ , calc.: 703,0). Anal. Calc.: C, 56,41; H, 4,70; N, 3,99. Trobades: C, 56,39; H, 4,72; N, 3,97.

6.19.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

6.19.1.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{Cpy})]_n$

S'obté el producte desitjat seguint el mateix mètode experimental descrit per als dos compostos anteriors emprant (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè com a lligand. El rendiment obtingut és del 60 % (130 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2214 m, $\nu(\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})$; 2122 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{CAu})$. Anal. Calc.: C, 45,00; H, 2,00; N, 3,50. Trobades: C, 45,05; H, 2,03; N, 3,49.

6.19.2.- SÍNTESI DE $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$

El producte desitjat (sòlid marró) s'obté seguint el mateix mètode de síntesi que en els casos anteriors. El rendiment és del 30 % (20 mg).

IR (KBr, cm^{-1}): 2220 w, br, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu(\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})$; 2124 w, $\nu(\text{C}\equiv\text{CAu})$. RMN- ^1H (298K, CDCl_3): 8,59 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 4,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\alpha\text{-pyr}}$), 8,11 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 8,1$ Hz, 2H, CO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,61 (d, $J(\text{H}-\text{H}) = 7,7$ Hz, 2H, NC- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,57-7,53 (m, 4 H, $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$), 7,48 (d, 2 H, NC- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7,37 (m, 2 H, $\text{H}_{\beta\text{-pyr}}$), 6,98 (d, 2 H, CO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 4,05 (t, 2 H, $J(\text{H}-\text{H}) = 6,35$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O-}\text{C}_6\text{H}_4$), 1,85-0,85 (m, 19 H, C_9H_{19}). Anal. Calc.: C, 60,08; H, 4,75; N, 3,59. Trobades: C, 60,12; H, 4,77; N, 3,61.

6.20.- BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Tachikawa, R. L. Geerts, E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 11.
- [2] R. G. Finke, T. N. Sorrell, *Organic Synth.* **1979**, 59, 102.
- [3] M. J. Mays, J. D. Robb, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 329.
- [4] C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 547.
- [5] B. K. Teo, J. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2474.
- [6] B. B. Kauffmann, L. A. Teter, *Inorg. Synth.* **1986**, 3, 324.
- [7] J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 172. En la síntesi que s'ha dut a terme en aquesta tesi s'ha emprat el catió PPh_4^+ en lloc de PPN^+ .
- [8] G. T. Kerr, A. E. Schweizerm *Inorg. Synth.* **1980**, 20, 48.
- [9] J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521.
- [10] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 348.
- [11] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439.
- [12] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904.
- [13] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981.
- [14] R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 324.
- [15] L. D. Ciana, A. Haim, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, 21, 607.
- [16] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627. Aquest mètode ha estat modificat lleugerament, emprant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en lloc de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]$.
- [17] I.-Y. Wu, J. T. Lin, J. Luo, S.-S. Sun, C.-S. Li, K.-J. Lin, C. Tsai, C.-C. Hsu, J.-L. Lin, *Organometallics* **1997**, 16, 2038.
- [18] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 952.
- [19] J. K. Hino, L. D. Ciana, W. J. Dressick, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1072.
- [20] S. Álvarez, O. Rossell, M. Seco, J. Valls, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1991**, 10, 2308.

- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXS: A computer program for determination of crystal structure*; University of Göttingen, Germany.
- [22] *International Tables for X-Ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, 1974; Vol. IV, pp. 99-100, 149.
- [23] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.
- [24] M. A. Bernardo, F. Pina, B. Escuder, E. García-España, M. L. Godino-Salido, J. Latorre, S. V. Luis, J. A. Ramírez, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 915.
- [25] M. T. Albelda, J. Aguilar, S. Alves, R. Aucejo, P. Díaz, C. Lodeiro, J. C. Lima, E. García-España, F. Pina, C. Soriano, *submitted for publication*.
- [26] S. Alves, F. Pina, M. T. Albelda, E. García-España, C. Soriano, S. Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 405.